



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

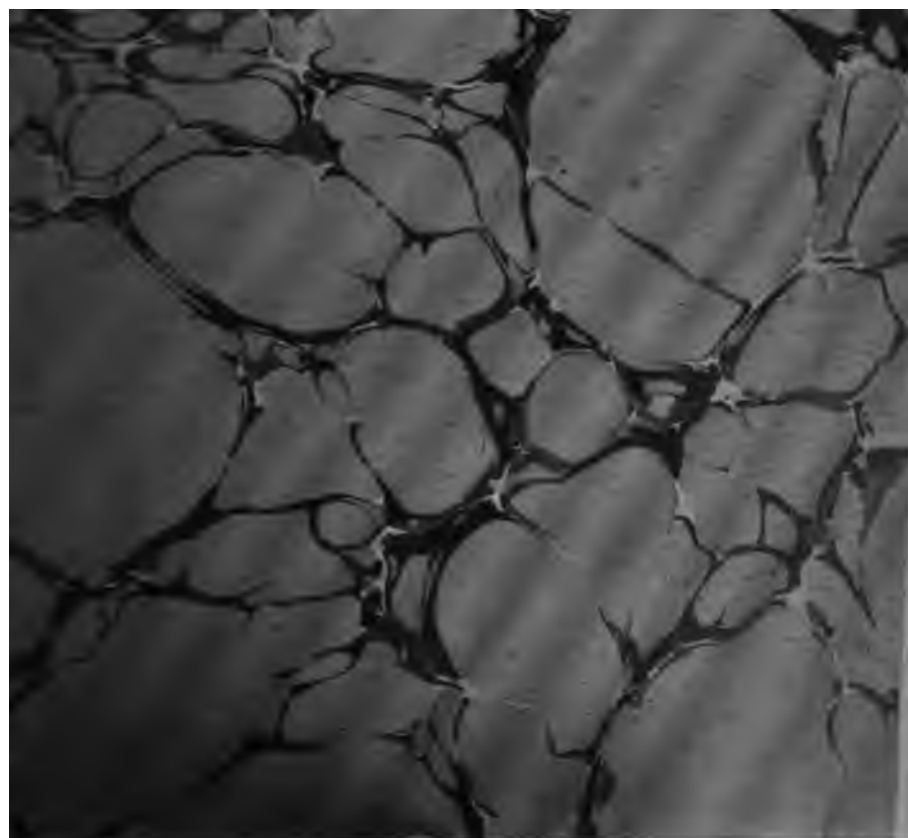
Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>





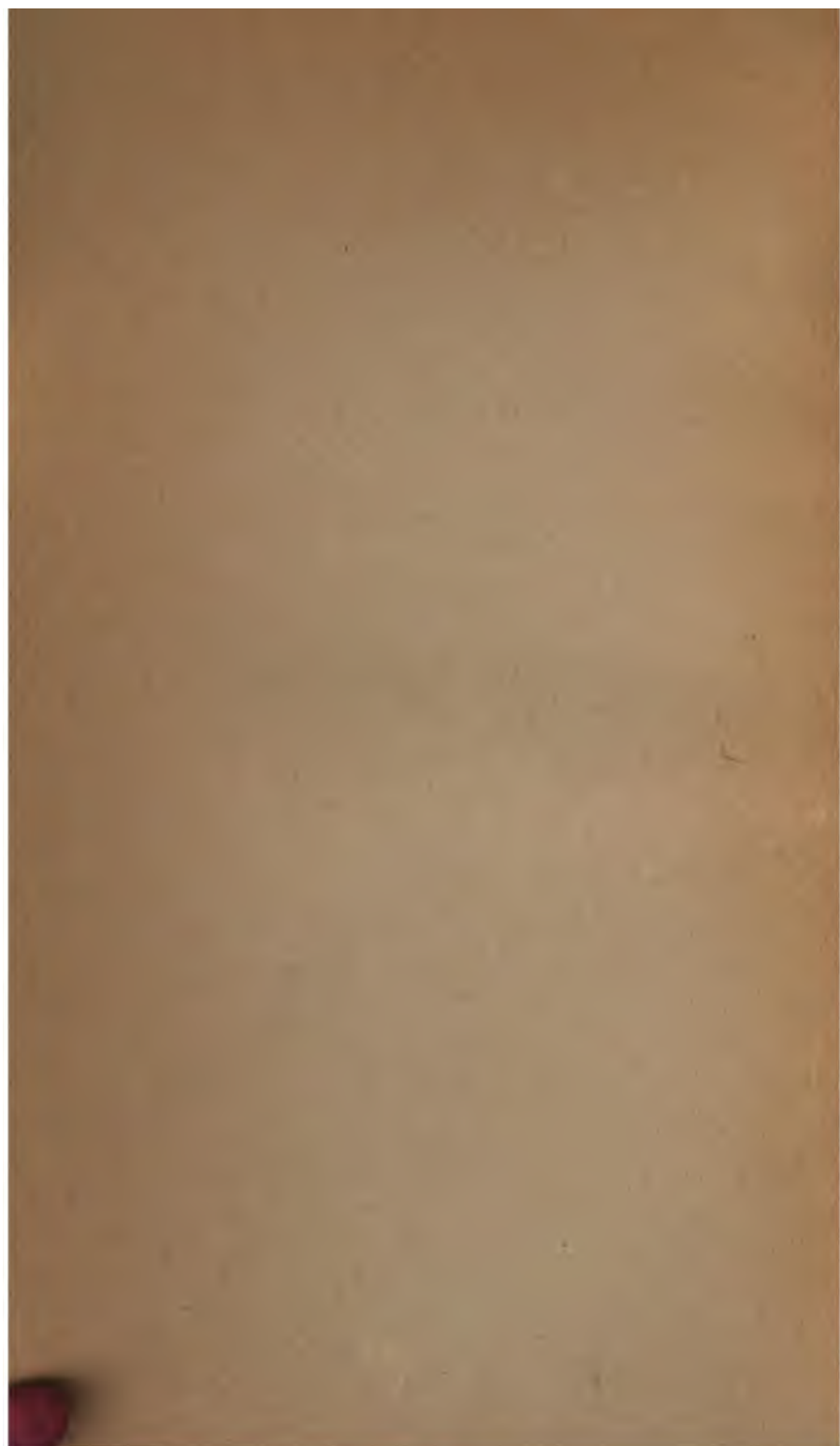
.

.

.

.





BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

— XX —

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS.

Abaisssement moléculaire.	ab. mol.
Acide	ac.
Densité	D ₄ .
Densité à 10°.	D ₁₀ .
Point d'ébullition.	Eb.
Point d'ébullition à la pression de 750 ^{mm}	Eb. 750.
Expérience (en tête)	Exp.
Point de fusion	F.
Insoluble	ins.
Soluble	sol.
Pouvoir rotatoire.	p. rot.
Préparation (en tête)	Prép.
Pression.	H.
Température	T.
Pour cent	0/0.
Pour mille	0/00.
Cristal, cristaux	crist.
Centimètres cubes	cc.
Combinaison moléculaire.	comb. molec.
Eau bouillante.	eau bouil.
Bain-marie.	B.M.
Gramme.	gr.
Liquide, liqueur	liq.
Mètre	m.
Millimètre	mm.
Précipité.	ppté.
Parties	p.
Solution aqueuse.	sol. aq.
Solution alcoolique.	sol. alcool.
Valeur du pouvoir rotatoire	α_D , α_j .
Au-dessus de 100°.	> 100°.
Au-dessous de 100°	< 100°.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES
PRÉSENTÉS À LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET À L'ÉTRANGER.

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. A. BÉHAL, CH. FRIEDEL, A. GAUTIER, H. MOISSAN, A. VERNEUIL, G. WYROUBOFF

COLLABORATEURS :

MM. P. ADAM, E. BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUYEAULT, BURCKEL, COPAUX,
A. COBVISY, M. DELACHE, A. DESGREZ, DUTOIT, J. DUPONT,
FERNBACH, P. FREUNDLER, G. JAUBERT, HEBERT, LAMBLING, LESPIEAU,
F. REVERDIN, O. SAINT-PIERRE, TH. SCHNEIDER, L. SIMON, A. VALEUR, VÈZES,
ED. WILLM.

Secrétaire de la Rédaction : M. A. BÉHAL.

ANNÉE 1898

TROISIÈME SÉRIE. — TOME XX.

PARIS

MASSON ET C^e, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain.

1898

a. 39844.

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES POUR LES OUVRAGES EXTRAITS

Comptes rendus de l'Académie des sciences.	<i>C. R.</i>
Annales de Chimie et de Physique	<i>Ann. Chim. Phys.</i>
Journal de Pharmacie et de Chimie.	<i>Journ. de Ph. et de Ch.</i>
Bulletin de la Société française de minéralogie	<i>Bull. Soc. min.</i>
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	<i>R. tr. ch. P.-B.</i>
Archives néerlandaises	<i>Arch. néerl.</i>
Bulletinul Societati de Stiinta.	<i>Bull. Soc. sci.</i>
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.	<i>D. ch. G.</i>
Annalen der Chemie und Pharmacie	<i>Lieb. Ann. Ch.</i>
Monatshefte für Chemie	<i>Mon. f. Ch.</i>
Journal für praktische Chemie	<i>Journ. f. prakt. Ch.</i>
Journal de la Société physico-chimique russe	<i>Journ. Soc. phys. chim. R.</i>
Zeitschrift für physiologische Chemie.	<i>Zeit. phys. Ch.</i>
Zeitschrift für physikalische Chemie	<i>Zeit. physik. Ch.</i>
Zeitschrift für analytische Chemie	<i>Zeit. anal. Ch.</i>
Zeitschrift für anorganische Chemie.	<i>Zeit. anorg. Ch.</i>
Zeitschrift für angewandte Chemie	<i>Zeit. ang. Ch.</i>
Archiv der Pharmacie	<i>Arch. d. Pharm.</i>
Dinglers polytechnisches Journal.	<i>Ding. J.</i>
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.	<i>Z. f. Kr.</i>
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleon-	
tologie.	<i>N. J. f. Min.</i>
Tschermak's mineralogische und petrographische Mit-	
theilungen.	<i>Tsch. min. Mitt.</i>
Chemische Industrie.	<i>Chem. Ind.</i>
Journal of chemical Society.	<i>Chem. Soc.</i>
Chemical News	<i>Chem. News.</i>
The journal of the American chem. So	<i>Am. chem. Soc.</i>
American chemical Journal.	<i>Am. chem. Journ.</i>
American Journal of science.	<i>Am. J. of sc.</i>
Society of chemical Industry.	<i>Soc. chem. Ind.</i>
Gazzetta chimica italiana.	<i>Gazz. chim. ital.</i>
Atti della reale Accademia dei Lincei.	<i>Lincei.</i>
La riforma chimica	<i>Rif. chim.</i>

LISTE DES MEMBRES
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

POUR L'ANNÉE 1898

Président :

M. RIBAN

Vice-Présidents :

MM. HANRIOT.
ANDRÉ.

MM. FRIEDEL.
GRIMAU.

Secrétaires :

Vice-Secrétaires :

MM. BÉHAL.
BERTRAND.

MM. MOUREU (G.),
HÉBERT.

Trésorier :

Archiviste :

M. PETIT.

M. DESGREZ.

Membres du Conseil :

MM. MEUNIER.
MAQUENNE.
WYROUBOFF.
LAUTH.
MOISSAN.
GAUTIER (A.).

MM. BOURGEOIS.
ÉTARD.
CARNOT.
LINDET.
DE CLERMONT.
AUGER.

Membres du Conseil non résidents :

MM. GUNTZ, RECOURA, HALLER, SABATIER.

LISTE ALPHABÉTIQUE

DES

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS.

(1898)

Siège de la Société : Rue de Rennes, 44.

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT.)

MEMBRES BIENFAITEURS (1)

Date de la donation.		fr.
1888.	Silva (R. D.) , a légué à la Société chimique sa bibliothèque et tous ses biens.	
1894.	Rigout , docteur en médecine, a légué à la Société chimique la nue propriété d'une rente annuelle de 1200 fr.	
1890.	Les exposants de la classe 49 de l'Exposition universelle de 1889.	8,000
1880.	Solvay et C^o , manufacturiers, 34, rue du Prince-Royal, à Bruxelles (Belgique)	1,000
1894.	Solvay et C^o , à Dombasle-sur-Meurthe	10,000
1880.	Compagnie de Saint-Gobain , 9, rue Sainte-Cécile, à Paris.	1,000
1894.	Compagnie de Saint-Gobain , 9, rue Sainte-Cécile, à Paris.	5,000
1894.	Perret (Michel) , administrateur de Saint-Gobain, à Paris.	5,000
1894.	Engel (Alfred) , à Mulhouse (Alsace).	5,000
1880.	Menier , manufacturier, député de Seine-et-Oise, 5, avenue Van-Dyck (décédé).	5,000
1894.	Menier , à Paris.	2,000
1880.	Poirrier , sénateur, manufacturier à Saint-Denis, 105, rue Lafayette.	5,000
1894.	Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis	5,000
1894.	Scheurer-Kestner , sénateur, à Paris.	5,000
1894.	Fabrique de produits chimiques de Thann (Alsace) . . .	2,000
1894.	Scheurer-Lauth et C^o , à Thann (Alsace).	2,000
1894.	Scheurer (Albert) , à Thann, (Alsace)	1,000
1894.	Scheurer (Oscar) , à Thann (Alsace).	500

(1) Chaque année la Société chimique publie, en tête de la liste de ses membres, le nom des membres bienfaiteurs.

Date de la donation.		fr.
1894.	Kestner et C ^{ie} , à Giromagny (Territoire de Belfort). . . .	1,000
1894.	Fabriques de produits chimiques du Nord (Lille). . . .	3,000
1890.	Kuhlmann (Frédéric), manufacturier à Lille (Nord) (décédé).	1,000
1894.	Gillet et fils, à Lyon.	3,000
1894.	Laire (G. de), à Paris.	3,000
1894.	Adrian et C ^{ie} , à Paris.	2,000
1894.	Banque de France, à Paris.	2,000
1894.	Blanchisserie de Thaon (Vosges).	2,000
1894.	Chiris (Léon), sénateur, à Paris.	2,000
1890.	Compagnie des chemins de fer du Midi, 54, boulevard Haussmann.	2,000
	Compagnie des forges de Châtillon et de Commentry, 19, rue de La Rochefoucaud.	2,000
1894.	Compagnie générale des produits chimiques du Midi, à Marseille.	2,000
1894.	Coppet (de), à Nice.	2,000
1894.	Établissement Malétra, à Petit-Quévilly (Seine-Inférieure).	2,000
1894.	Favre (Eugène), à Mulhouse (Alsace).	2,000
1894.	Fabrique de produits chimiques de Dieuze (Alsace-Lor- raine).	2,000
1894.	Klotz (Victor).	2,000
1894.	Manufacture lyonnaise de matières colorantes, à Lyon.	2,000
1890.	Pechiney et C ^{ie} , manufacturiers à Salindres (Gard). . . .	1,000
1894.	Péchiney et C ^{ie} (A.-R.), à Salindres (Gard).	2,000
1894.	Péchiney et C ^{ie} (A.-R.), à Salindres (Gard).	500
1881.	Rigaud et Chapoteau, 8, rue Vivienne.	1,000
1894.	Rigaud (de la maison R. et Chap.), à Paris.	2,000
1894.	Schaeffer et C ^{ie} à Pfaltz (Alsace).	2,000
1881.	Schaeffer (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace). .	1,000
1894.	Schaeffer (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace). .	2,000
1889.	Alvergnyat, 58, rue Monsieur-le-Prince.	1,000
1880.	Armet-de-Lisle, manufacturier, 18, rue Malher.	1,000
1894.	Reliquat des opérations du Comité 19 de l'Exposition de Chicago.	1,500
1894-1898.	Herran, 36, avenue Henri-Martin, Paris.	2,500
1894.	Blin et Blin, à Elbeuf.	1,000
1890.	Chambre syndicale des produits chimiques, place des Vosges, 9, à Paris.	1,000
1894.	Chambre syndicale des produits chimiques, place des Vosges, 9, à Paris.	1,000
1894.	Coignet et C ^{ie} , à Lyon.	1,000
1894.	Compagnie parisienne des couleurs d'aniline, à Paris. .	1,000
1894.	Compagnie générale du gaz, à Paris.	1,000
1890.	Compagnie des salins du Midi, 84, rue de la Victoire. .	1,000
1894.	Couvreux frères, à Paris.	1,000
1890.	Dalsace, manufacturier, 6, rue Rougemont.	1,000
1894.	Deschamps frères, à Vieux-Jeand'heurs (Meuse). . . .	1,000
1890.	Desmazures (Camille), manufacturier, à Paris (décédé). .	1,000

Date de la donation.		fr.
1894.	Desmazures (Gustave), manufacturier, 8, rue du Parc-Royal, à Paris.	1,000
1894.	Desmoutis, Lemaire et C^{ie} , à Paris.	1,000
1894.	Doix Mulaton et Woef , à Lyon.	1,000
1880.	Dollfus (Eugène), à Mulhouse (Alsace).	1,000
1880.	Eichthal (A. d'), banquier, 42, rue des Mathurins.	1,000
1887.	Fontaine , 18, rue Monsieur-le-Prince, à Paris.	1,000
1894.	Fumouze , à Paris.	1,000
1894.	Garnier et C^{ie} , à Lyon.	1,000
1880.	Gibert , de la maison Armet-de-Lisle, 18, rue Malher.	1,000
1880.	Grenet , de la maison Armet-de-Lisle, 1, rue de Courty.	1,000
1894.	Gro Roman et C^{ie} , à Wisserling (Alsace).	1,000
1880.	Guimet , manufacturier, à Fleurieux-sur-Saône (Rhône).	1,000
1880.	Gunzburg (baron Horace de), 7, rue de Tilsitt, Paris.	1,000
1880.	Hachette , libraire-éditeur, (décédé).	1,000
1894.	Hébré et Girault , à Paris.	1,000
1881.	Hentsch, Lutscher et C^{ie} , banquiers, 66, rue de la Chaussée-d'Antin.	1,500
1892.	Holtzer Marcel , 19, rue de la Faisanderie, Paris.	1,000
1894.	Koechlin frères , à Mulhouse (Alsace).	1,000
1894.	Lambiotte (Georges), à Prémery (Nièvre).	1,000
1894.	Le Bel (Achille).	1,000
1894.	Levainville et C^{ie} , à Paris.	1,000
1894.	Marchéville-Daguin et C^{ie} , à Paris.	1,000
1880.	Masson (G.), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, à Paris.	1,000
1894.	Masson (G.), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, à Paris.	1,000
1894.	Mante, Legré et C^{ie} , à Marseille.	1,000
1894.	Max frères , Paris.	1,000
1894.	Mines de Bouxwiller , à Laneuveville-devant-Nancy.	1,000
1891.	Origet et Destreicher , à Paris.	1,000
1894.	Pharmacie Centrale de France , à Paris.	1,000
1894.	Périer-Lefranc , à Paris.	1,000
1895.	Petit (E.), à Paris.	1,000
1894.	Pilon frères et Buffet , à Nantes.	1,000
1887.	Poulenc frères , manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple.	1,000
1894.	Poulenc frères , manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple.	1,000
1894.	Raffinerie Say , à Paris.	1,000
1891.	Renard, Corron, Bonnet et C^{ie} , teinturiers, 8, rue Lafont, à Lyon.	1,000
1891.	Schlumberger (Théodore), à Mulhouse (Alsace).	1,000
1891.	Société anonyme de produits chimiques de Saint-Denis , à Paris.	1,000
1894.	Société anonyme des verreries et manufactures de glaces d'Aniche (Nord).	1,000
1894.	Steiner (Charles), à Ribeauvillé (Alsace).	1,000
1875.	Suilliot (H.), président de la Chambre syndicale des produits chimiques, 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie.	1,000

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

7

Date de la donation.		fr.
1894.	Sailliot (H.), 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, à Paris.	1,000
1894.	Usines de produits chimiques de Hautmont (Nord).	1,000
1894.	Weiss Fries, à Kingersheim (Alsace).	1,000
1894.	Brasserie de Tantonville.	500
1894.	Desmarais frères, à Paris.	500
1894.	Deutsch (les fils de A.).	500
1894.	Fenaille et Despeaux, à Paris.	500
1894.	Grands Moulins de Corbeil.	500
1894.	Guichard, sénateur, à Paris.	500
1894.	Lacroix et C ^{ie} (Antoine), à Trith-Saint-Léger (Nord).	500
1894.	Linet (P.), à Paris.	500
1894.	Marnas (J.-A.), à Thurins (Rhône).	500
1894.	Marquet, à Paris.	500
1894.	Société Lestaque, à Marseille.	500
1894.	Borax Company, à Maisons-Laffitte.	500
1895.	Duclos, frères, fabricants de produits chimiques, à Mar- seille.	500
1894.	Prince (Amédée), à Paris.	200
1894.	Tancrede, à Paris.	200
1894.	Bardot, à Paris.	100
1894.	Berthier, à Paris.	100
1894.	Stamm, chimiste, à Wesserling (Alsace).	100

SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS (1)

Date
de
l'admission.

- 1873. Ador (Émile), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
- 1881. André (Gustave), 22, rue du Regard, Paris.
- 1883. Arata (le Dr Pedro N.), directeur de la oficina quimica y profesor de quimica à la Faculté de Médecine de Buenos-Ayres, 2261, rue Rivadavia, à Buenos-Ayres (République Argentine).
- 1860. Armand, à Moscou (Russie).
- 1884. Arth (G.), chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
- 1887. Aubergier, professeur à la Faculté de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
- 1860. Bardy, 32, rue du Général-Foy, Paris.
- 1863. Baubigny, répétiteur à l'École polytechnique 1, rue Legoff, Paris.
- 1863. Beckers, à Tuttschin (Podolie) (Russie).
- 1886. Béhal (A.), maître de conférences à la Faculté des sciences, secrétaire général de la Société, 111, boulevard de Port-Royal.

(1) Tout membre de la Société devient souscripteur perpétuel en versant une somme de 400 francs.

Date
de
l'admission.

1886. **Bert de Lamarre**, analyste-chimiste et manufacturier, aux Barbades (Antilles anglaises).
1859. **Berthelot**, sénateur, membre de l'Institut, 3, rue Mazarine, Paris.
1866. **Bolton** (H. Carrington), Cosmos Club, Washington, D. C. (États-Unis).
1874. **Bordet** (Lucien), 181, boulevard Saint-Germain, Paris.
1868. **Bouchardat** (Gustave), agrégé à la Faculté de médecine de Paris, 108, boulevard Saint-Germain, Paris.
1879. **Bourgeois** (Léon), Dr ès sciences, répétiteur à l'École polytechnique, 1, boulevard Henri IV, Paris.
1858. **Caventou** (Eugène), membre de l'Académie de médecine, 43, rue de Berlin, Paris.
1873. **Chandler** (C.-F.), Columbia-University, 116th St. et Amsterdam Ave, New-York (États-Unis).
1873. **Chatin** (Dr Joannès), maître de conférences à la Faculté des sciences, 174, boulevard Saint-Germain, Paris.
1881. **Cloëz** (Charles), répétiteur à l'École polytechnique, 9, rue Guy-de-la-Brosse, Paris.
1871. **Coppet** (de), 41, villa Irène, rue Magnan, à Nico (Alpes-Maritimes).
1880. **Delattre** (Charles), 18, rue Visconti, Paris.
1873. **Demarçay** (E.), 8 bis, boulevard de Courcelles, Paris.
1864. **Dewalque**, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1867. **Dupré** (Anatole), 36, rue d'Ulm, Paris.
1879. **Fauconnier** (Ad.), professeur agrégé de la Faculté de Médecine, 36, boulevard des Invalides, Paris.
1893. **Ferrand**, 9, rue Villorsexel, Paris.
1898. **Fosse**, au laboratoire de M. Friedel à la Sorbonne, Paris.
1859. **Friedel** (Ch.), membre de l'Institut, 9, rue Michelet, Paris.
1862. **Gal** (H.), professeur à l'École polytechnique, 22, rue Gay-Lussac, Paris.
1894. **Gascard**, professeur à l'École de médecine, 14, rue Alsace-Lorraine, à Rouen.
1880. **Gayon** (O.), professeur à la Faculté des sciences, directeur de la Station agronomique, 41, rue Permentade, Bordeaux (Gironde).
1890. **Genth** (F.-A.), professeur à l'Université 705, North 40th Street, Philadelphie (États-Unis).
1884. **Gernex** (D.), maître de conférences à l'École normale supérieure, 18, rue Saint-Sulpice, Paris.
1873. **Gillet** (Fr.), manufacturier, à Izieux, par Saint-Chamond (Loire).
1879. **Girard** (Ch.), directeur du Laboratoire municipal, 7, rue du Bellay, Paris.
1853. **Godefroy** (l'abbé), ancien professeur à l'Institut Catholique.
1876. **Gorgeu** (Alex.), 2, rue Duban, Paris.
1883. **Gramont** (A. de), docteur ès sciences physiques, au Vignal, à Pau (Basses-Pyrénées), et 81, rue de Lille, Paris.
1877. **Grawitz** (Sam.), 19, boulevard de Nogent, à Fontenay-sous-Bois (Seine).
1876. **Grosheintz** (Henri), maison Scheurer-Rott et C^{ie}, à Thann (Alsace).
1878. **Groves** (Charles-E.), secrétaire de l'Institut chimique de Londres, 352, Kennington Road, à Londres, S. E. (Angleterre).

Date
de
l'admission.

1879. **Guerlain** (Aimé), 15, rue de la Paix, Paris.
1879. **Guerlain** (Gabriel), 19, rue Legendre, Paris.
1893. **Guerlain** (Jacques), à Bécon-les-Bruyères (Seine).
1882. **Guignet**, directeur des teintures à la manufacture des Gobelins, 42, avenue des Gobelins, Paris.
1859. **Guillaumet**, 27, quai National, à Suresnes (Seine).
1876. **Haller**, professeur à la Faculté des sciences, 7, rue de la Verrerie, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1887. **Hallopeau**, 30, rue Mazarine, Paris.
1873. **Hanriot** (Maurice), membre de l'Académie de médecine, professeur agrégé à la Faculté de médecine, 4, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
1862. **Henry** (Louis), professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1877. **Houdard**, négociant en vins, 7, avenue de la République, Paris.
1881. **Jayne**, 931, North Broad Street, à Philadelphie (États-Unis).
1859. **Jungfleisch** (Émile), professeur à l'École supérieure de pharmacie, 74, rue du Cherche-Midi, Paris.
1891. **Knieder** (X.), administrateur délégué des établissements Malétra, Petit-Quevilly (Seine-Inférieure).
1895. **Laire** (Ed. de), 92, rue Saint-Charles, à Paris.
1869. **Lalande** (F. de), 106, boulevard Saint-Germain, Paris.
1860. **Lauth** (Ch.), 36, rue d'Assas, Paris.
1869. **Le Bel** (Achille), 25, rue Franklin, Paris.
1865. **Lecoq de Boisbaudran**, correspondant de l'Institut, à Cognac (Charente), 36, rue de Prony, à Paris.
1869. **Lieben** (Ad.), professeur à l'Université de Vienne (Autriche).
1884. **Leidié**, pharmacien en chef de l'hôpital Necker, 151, rue de Sèvres, Paris.
1885. **Martin** (Louis de), à Montrabech, par Lesignan (Aude).
1864. **Mauméné** (E.), professeur à la chaire municipale de Reims et à la Faculté catholique de Reims, 91, avenue de Villiers, Paris.
1870. **Micé**, recteur honoraire, 7, rue Sausas, à Bordeaux (Gironde).
1887. **Michel** (Léopold), 128, avenue de Neuilly, Neuilly (Seine).
1860. **Morley** (Forster), directeur du laboratoire de chimie, à University College, 47, Broadhurst Gardens South Hampstead, à Londres, N. W. (Angleterre).
1866. **Murray**, professeur à la Faculté de médecine, à Buenos-Ayres (République Argentine).
1875. **Nœlting** (Ern.), directeur de l'École municipale de chimie industrielle, à Mulhouse (Alsace).
1879. **Norton** (Thomas-Herbert), professeur de chimie à l'Université de Cincinnati, Ohio (U. S. A.).
1884. **Osmond**, 83, boulevard de Courcelles, Paris.
1872. **Pabst** (Albert), chimiste, 12, avenue Stinville, à Charenton (Seine).
1860. **Petit** (A.), trésorier de la Société chimique, 8, rue Favart, Paris.
1874. **Poorter de Wilde** (E. de), 4, rue des Moineaux, à Gand (Belgique).
1866. **Quiroga** (Athanasio), professeur à l'Université Calle Montevideo, 1031, à Buenos-Aires (République Argentine).
1878. **Rémont** (Albert), 91, avenue Niel, Paris.
1891. **Reverdy**, 125, boulevard de Ménilmontant, Paris.

Date
de
l'admission.

1889. **Richards** (Edgar), 341, West, 88 street, N. Y. New-York (États-Unis).
 1875. **Richet** (Ch.), professeur à la Faculté de médecine, 15, rue de l'Université, Paris.
 1871. **Risler** (Eugène), directeur de l'Institut agronomique, 106 bis, rue de Rennes, Paris.
 1887. **Robin** (A.), professeur agrégé à la Faculté de médecine, membre de l'Académie de médecine, 53, boulevard de Courcelles, Paris.
 1895. **Romilly** (de), 25, avenue Montaigne, Paris.
 1879. **Sabatier** (Paul), professeur de chimie à la Faculté des sciences, 4, allée des Zéphirs, à Toulouse (Haute-Garonne).
 1888. **Scheurer** (Albert), à Thann (Alsace).
 1858. **Scheurer-Kestner**, sénateur, 8, rue Pierre-Charron, Paris.
 1880. **Tanret**, 14, rue d'Alger, Paris.
 1859. **Vigier** (Pierre), pharmacien, 70, rue du Bac, Paris.
 1874. **Vignon** (Léo), professeur à l'Université de Lyon (Rhône).
 1879. **Villiers** (A.), agrégé à l'École de Pharmacie, 30, avenue de l'Observatoire, Paris.
 1876. **Walter** (Dr Elwyn), Mines, Columbia-College, New-York (États-Unis).
 1863. **Willm** (Ed.), professeur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
 1877. **Wilton** (Francis-Georges), ingénieur à Caylus (Tarn-et-Garonne).

MEMBRES RÉSIDENTS

1880. **Adam** (Paul), 1, rue de Narbonne, Paris.
 1886. **Adet** (Constant), 140, rue Lafayette, Paris.
 1888. **Adrian** (L.-Alphonse), 11, rue de la Perle, Paris.
 1898. **Alboui**, pharmacien, 8, rue Favart, Paris.
 1883. **Allain Le Canu** (Jules), 36, quai de Béthune, Paris.
 1888. **Armengaud aîné**, ingénieur civil, 21, boulevard Poissonnière, Paris.
 1897. **Armingeat** (Pierre), 10 bis, rue Piccini, Paris.
 1886. **Arnaud**, professeur au Muséum, 63, rue de Buffon, Paris.
 1896. **Arnaud** (Dr), 4, rue de Sèze, Paris.
 1875. **Aubin**, directeur au Laboratoire des Agriculteurs de France, 12, rue Pernelle, Paris.
 1894. **Audistère**, pharmacien de 1^{re} classe, 20, rue de Rivoli, Paris.
 1888. **Auger**, (V.), 16, rue du Val-de-Grâce, Paris.
 1894. **Barbier**, 19, rue Louis-le-Grand, Paris.
 1876. **Barruel** (Paul), industriel, 70, rue d'Alleray, Paris-Vaugirard.
 1896. **Bastien** (Th.), chimiste au Laboratoire municipal, Paris.
 1896. **Baugé**, 35, rue Charlot, Paris.
 1891. **Bayrac**, professeur agrégé au Val-de-Grâce, Paris.
 1897. **Beau**, pharmacien, 31, rue de Verneuil, Paris.

Date
de
l'admission.

1861. Béchamp, 15, rue Vauquelin, Paris.
 1889. Becquet (C.), 5, rue Jacques-Dulud, Neuilly (Seine).
 1882. Bémont (Gustave), 21, rue Cardinal-Lemoine, Paris.
 1898. Bencker (Camille), 120, rue Marire, à Clichy (Seine).
 1889. Bérard (Paul), 2, rue Casimir-Delavigne, Paris.
 1897. Berger, 31, rue Denfert-Rochereau, Paris.
 1894. Berlemont (C.), constructeur d'appareils de chimie, 11, rue Cujas.
 1895. Bernard, ingénieur-chimiste, 86, rue d'Amsterdam, Paris.
 1896. Bertault (Maurice), 27, rue Saint-Sulpice, Paris.
 1896. Berte, chimiste, 8 bis, avenue de Villeneuve-le-Roi, à Thiais (Seine).
 1891. Bertrand (Gabriel), 188, boulevard Voltaire, Paris.
 1874. Bidet, 96, boulevard Saint-Germain, Paris.
 1886. Bigot (A), 9 bis, rue d'Assas, Paris.
 1895. Blaise, 111, boulevard de Port-Royal, Paris.
 1896. Blanc (C.), 11, rue Gavarni, Paris.
 1892. Blondel, 283, boulevard Raspail, Paris.
 1888. Bockairy (M.), chimiste au laboratoire municipal, 51, rue St-André-des-Arts, Paris.
 1893. Bocquillon, pharmacien, 2, rue Blanche, Paris.
 1889. Bollaré-Schnée, vernis, 19, rue des Filles-du-Calvaire, Paris.
 1898. Bonnard (de), 130, rue Lafayette, Paris.
 1897. Bordé (Paul), ingénieur-opticien, 29, boulevard Haussmann, Paris.
 1890. Bouchez (Léon), 142, boulevard Saint-Germain, Paris.
 1896. Boudouard (Octave), préparateur du cours de chimie minérale au Collège de France, 31, rue Monge, Paris.
 1897. Bouhard, 30, avenue de l'Observatoire, Paris.
 1859. Bouilhet, 56, rue de Bondy, Paris.
 1896. Bonjean (Edmond), chef du Laboratoire du comité consultatif d'hygiène publique de France (ministère de l'Intérieur), 20, boulevard Montparnasse, Paris.
 1889. Bourgeois (Joseph), manufacturier, 31, rue du Caire, Paris.
 1897. Bourgeois (R.), 29, rue des Petites-Écuries, Paris.
 1877. Bréal (Émile), 25, rue de la Collégiale, Paris.
 1894. Brissemoret, chef de laboratoire à l'Académie de médecine, Paris.
 1894. Brissonnet, professeur suppléant aux Écoles de médecine et de pharmacie, 1, rue Debrousse, Paris.
 1892. Brochet, préparateur à l'École de physique et de chimie, 70, rue Claude-Bernard, Paris.
 1880. Brun (Étienne), 13, rue du Château-d'Eau, Paris.
 1894. Buchet, directeur de la Pharmacie centrale de France, rue de Jouy, Paris.
 1895. Bugnot, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux, 34, rue de la Ville-L'Évêque, Paris.
 1896. Bullier (L.), 64, rue Gay-Lussac, Paris.
 1888. Cabanes, chimiste de la maison Sordes et Huillard, à Suresnes (Seine).
 1896. Cahen (E.), chimiste à la parfumerie Houbigant, 14, rue Poisson, Paris.
 1890. Cambier, 6, rue Rataud, Paris.

Date
de
l'admission.

1888. **Carez** (Henri), 157, boulevard Haussmann, Paris.
1873. **Carnot**, membre de l'Institut, ingénieur des mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris.
1896. **Carrión**, chef de laboratoire à l'hôpital Saint-Antoine, Paris.
1895. **Chabaud** (Victor), constructeur d'instruments de précision, 58, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
1883. **Chabrié** (Pierre-Camille), docteur ès sciences, sous-directeur du Laboratoire d'enseignement pratique de chimie appliquée, 13, rue Bara, Paris.
1891. **Chardonnet** (Comte de), 43, rue Cambon, Paris.
1893. **Charon**, 27, rue des Boulangers, Paris.
1896. **Charpy**, Dr ès sciences, ingénieur au laboratoire de la marine, 13, rue de la Cerisaie, Paris.
1888. **Chassevant** (Allyre), professeur agrégé à la Faculté de médecine, 32, rue Gay-Lussac, Paris.
1896. **Chassin**, pharmacien, 2, rue des Tournelles, Paris.
1888. **Chastaing** (P.), professeur agrégé à l'École de pharmacie, pharmacien en chef de l'hôpital de la Pitié, 1, rue Lacépède, Paris.
1896. **Chenal**, 22, rue de la Sorbonne, Paris.
1885. **Chenel** (Louis), chimiste, 25, faubourg du Temple, Paris.
1898. **Chesneau** (Gabriel), ingénieur en chef des mines, professeur à l'École des mines, 18, rue des Pyramides, Paris.
1896. **Charabot** (E.), ingénieur-chimiste, 44, rue des Boulangers, Paris.
1889. **Choay**, pharmacien, 77, rue des Fourneaux, Paris.
1863. **Christoffe**, 56, rue de Bondy, Paris.
1883. **Claudon** (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, 15, rue Hégésippe-Moreau, Paris.
1858. **Clermont** (Ph. de), 8, boulevard Saint-Michel, Paris.
1889. **Clermont** (Arthur), 10, rue des Huissiers, à Neuilly (Seine).
1894. **Cochin** (Denys), député, 53, rue de Babylone, Paris.
1879. **Colson** (Albert), examinateur à l'École polytechnique, 47, rue de Vaugirard, Paris.
1886. **Combes** (Charles), 15, rue Bara, Paris.
1897. **Copaux**, préparateur à l'École de physique et de chimie industrielles, 25, avenue de La Bourdonnais, Paris.
1897. **Cordier**, préparateur à l'École supérieure de pharmacie, Paris.
1894. **Cornette**, pharmacien, 157, rue Nationale, Paris.
1897. **Corriez**, pharmacien, 204, rue de Belleville, Paris.
1897. **Couturieux** (Charles), pharmacien, 3, rue Washington, Paris.
1897. **Croulard** (Georges), 70, rue Saint-Maur, Paris.
1891. **Dardanne** (Alfred), pharmacien, 22, rue Miromesnil.
1884. **Darzens** (Georges), répétiteur à l'École Polytechnique, 24, rue de la Cerisaie, Paris.
1864. **Davanne**, 82, rue des Petits-Champs, Paris.
1897. **Debierne**, 19, rue de Savoie, Paris.
1858. **Decaux**, 107, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1893. **Decron** (Henri), 38, rue de la Chaussée-d'Antin, Paris.
1896. **Defacqz**, préparateur à l'École supérieure de pharmacie, 7, rue du Vieux-Colombier, Paris.

Date
de
l'admission.

1859. Dehétrain (P.-P.), membre de l'Institut, 1, rue d'Argenson, Paris.
 1874. Delachanal, 66, rue du Cardinal-Lemoine, Paris.
 1896. Delarche (Georges), pharmacien, 19, rue Croix-Nivert, Paris.
 1894. Delépine, interne à l'hôpital de la Maternité, Paris.
 1897. Demailly (Victor), 4 et 6, rue Sébastopol, à Courbevoie (Seine).
 1889. Delval-Pascalis, fabricant de produits chimiques, 5, rue Chapon, Paris.
 1891. Demont, 77, rue Gravel, à Levallois-Perret (Seine).
 1888. Demoussy, 10, rue Chaptal, à Levallois-Perret (Seine).
 1881. Depouilly (Paul), 63, rue des Martyrs, Paris.
 1895. Desprez (G.), pharmacien de 1^{re} classe, 115, rue Saint-Honoré, Paris.
 1891. Desesquelle (Dr), 14, rue de Beaune, Paris.
 1891. Desgrez, 38, rue de l'Arbalète, Paris.
 1893. Despierres (Albert), 21, rue Bréa, Paris.
 1893. Desvignes, pharmacien, Faubourg Saint-Denis, 42, Paris.
 1888. Deutsch (H.), 50, rue de Châteaudun, Paris.
 1884. Didier (Paul), Dr ès sciences, examinateur d'admission à l'Ecole spéciale militaire, 5, rue de la Santé, Paris.
 1893. Didier (Gaston), 69 bis, boulevard de Courcelles, Paris.
 1897. Dienert, 8, Place de la Mairie, à Saint-Mandé (Seine).
 1878. Dietz (Henri), 173, rue de Charenton, Paris.
 1897. Digout, 3, rue Chérubini, Paris.
 Dimitri (Georges), premier préparateur au Laboratoire du comité consultatif d'hygiène publique de France (ministère de l'Intérieur), 13, rue du Val-de-Grâce, Paris.
 1888. Ditte, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 9, rue du Val-de-Grâce, Paris.
 1893. Drouin (René), 13, avenue de l'Opéra, Paris.
 1889. Dubosc frères et Subert, fabricants de produits chimiques, 17, passage Duranton, Paris.
 1897. Dufau, 55, rue du Cherche-Midi, Paris.
 1897. Duffourc, pharmacien de 1^{re} classe, 19, rue Drouot, Paris.
 1880. Duperron, pharmacien, 3 ter, rue des Rosiers, Paris.
 1892. Dupont (Justin), 36, boulevard de Clichy, Paris.
 1896. Dupont (François), ingénieur-chimiste, 37, rue de Dunkerque, Paris.
 1898. Durieu (Joseph), rue de l'Hay, à Arcueil (Seine).
 1897. Duval, licencié ès sciences, 40, boulevard Malesherbes, Paris.
 1888. Ehrmann (Edouard), 32, rue de Maubeuge, Paris.
 1888. Eliacheff (M^{me} Pauline), 2, rue Bara, Paris.
 1879. Engel, professeur à l'École centrale, 35, avenue de Breteuil, Paris.
 1895. Esménard, pharmacien, 169, rue d'Allemagne, Paris.
 1890. Etaix (L.), chef des travaux pratiques de chimie à la Faculté des sciences, 167, rue de Rennes, Paris.
 1875. Etard (A.), répétiteur à l'École polytechnique, 14, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
 1834. Eury (Joseph), interne à la Maternité, 3, rue du Faubourg-Saint-Jacques, Paris.
 1880. Expert-Bessangeon, manufacturier, 187, rue du Château-des-Rentiers, Paris.

Date
de
l'admission.

1885. **Famel** (Pierre), pharmacien, 86, rue de la Réunion, Paris.
1897. **Favier**, professeur à l'école Duvignau, 60, boulevard de Clichy, Paris.
1896. **Fermaud** (Paul), 216, boulevard Saint-Germain, Paris.
1894. **Fermé** (G.), 10, rue Auber, Paris.
1880. **Fernbach** (Aug.), 3, square du Croisic, Paris.
1898. **Ferré**, pharmacien, 142, boulevard Saint-Germain, Paris.
1880. **Fiévet** (Gustave), 53, rue Réaumur, Paris.
1889. **Fiquet** (Ed.-Raoul), 97, boulevard Arago, Paris.
1897. **Flatau** (J.), 22, rue Denfert-Rochereau, Paris.
1897. **Fourés** (L.), 110, boulevard Rochechouart, Paris.
1896. **Fourneau** (Ernest), interne à l'hôpital Beaujon, 208, rue du Faubourg-Saint-Honoré.
1892. **Freundler**, Dr ès sciences, préparateur à la Faculté des sciences, 62, boulevard Saint-Germain, Paris.
1890. **Fribourg** (Jules), ingénieur des arts et manufactures, fabricant de produits chimiques, 50, rue des Écoles, Paris.
1867. **Fumouze** (Armand), 78, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris.
1883. **Gall** (Henri), directeur de la Société d'électro-chimie, 42, rue de Clichy, Paris.
1890. **Garnier**, pharmacien, 8, rue des Francs-Bourgeois, Paris.
1897. **Garnier**, 8, rue Nouvelle, Paris.
1891. **Gasselin**, pharmacien en chef à la Maison municipale de la Santé, 200, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris.
1868. **Gautier** (Arm.), membre de l'Institut, 10, rue de Varenne, Paris.
1883. **Gautier** (Henri), 192, rue de Vaugirard, Paris.
1894. **George**, préparateur à l'École de physique et de chimie industrielles, 38, rue Vital, Paris.
1888. **Gillet** (Albert), 156, boulevard Péreire, Paris.
1888. **Gillet** (E.), 3, rue Payenne, Paris.
1858. **Girard** (Aimé), membre de l'Institut, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 44, boulevard Henri IV, Paris.
1884. **Giraud** (H.), chimiste au chemin de fer de l'Est, 23, rue du Grand-Prieuré, Paris.
1891. **Glaize**, pharmacien, 1, rue Etienne-Dolet, Paris.
1894. **Gobert**, pharmacien, 40, rue des Acacias, Paris.
1895. **Gölzer**, préparateur au Lycée Buffon, 8, rue des Fourneaux, Paris.
1896. **Gorges**, chimiste au Laboratoire municipal, 63, rue de Paris, à Saint-Mandé (Seine).
1893. **Goupil** (Henri), pharmacien, 48, rue Jacob, Paris.
1892. **Granger**, 9, rue Gounod, Paris.
1869. **Grimaux** (Ed.), membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique et à l'Institut agronomique, 123, boulevard Montparnasse, Paris.
1888. **Grimbert**, pharmacien en chef de l'hôpital de la Clinique, 89, rue d'Assas, Paris.
1893. **Griner**, préparateur à la Faculté des sciences, 8, rue d'Ulm, Paris.
1891. **Guerbet**, pharmacien en chef de l'hôpital Bichat, boul. Ney, Paris.
1896. **Guichard**, 4, avenue de l'Observatoire, Paris.

Date
de
l'admission.

1897. **Guillaume**, 24, rue Raynouard, Paris.
1897. **Guillemot**, 7, avenue Beaucourt, Paris.
1897. **Guinet**, pharmacien, 87, rue du Temple, Paris.
1896. **Haddon**, 40, avenue de la Grande-Armée, Paris.
1888. **Hamonet** (l'abbé J.), professeur à l'Institut catholique, 74, rue de Vaugirard (Paris).
1888. **Hatton**, 38, rue de la République, Montreuil-sous-Bois (Seine).
1864. **Hautefeuille**, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 28, rue du Luxembourg, Paris.
1896. **Hazard**, ingénieur, 20, rue Fessart, à Boulogne-sur-Seine (Seine).
1893. **Hébert** (Alexandre), préparateur aux travaux pratiques de chimie à la Faculté de médecine, 66, rue Gay-Lussac, Paris.
1894. **Hebré**, 25, rue des Écouffes, Paris.
1896. **Heilmann** (Paul), 4, rue de Cicé, Paris.
1896. **Hélier**, 55, rue Claude-Bernard, Paris.
1887. **Herard** (Ferdinand), 6, rue d'Assas, Paris.
1874. **Herran**, 36, avenue Henri-Martin, Paris.
1887. **Herrenschmidt**, 66, rue des Marais, Paris.
1897. **Hollard** (Auguste), chef du Laboratoire central de la C^{ie} française des métaux, 8, rue Aubert, à Saint-Denis (Seine).
1868. **Horsin-Déon** (Paul), 12, rue Tournafort, Paris.
1897. **Huet**, étudiant à la Faculté des sciences, 85, boulevard Saint-Michel, Paris.
1897. **Jaboin**, pharmacien, 27, rue Miromesnil, Paris.
1869. **Jannettaz** (Édouard), maître de conférences à la Faculté des sciences, 86, boulevard Saint-Germain, Paris.
1891. **Jannettaz** (Paul), ingénieur des Arts et Manufactures, 68, rue Claude-Bernard, Paris.
1891. **Jaubert** Georges, D^r ès sciences, rédacteur des *Actualités scientifiques*, 155, boulevard Malesherbes, Paris.
1880. **Jay** (Henri), 20, rue Gallois, à Bercy.
1897. **Jean**, 155, boulevard Montparnasse, Paris.
1897. **Joanin** (Albert), 4, rue Léopold-Albert, Paris.
1895. **Joannis**, professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux, chargé de cours à la Faculté des sciences, 11, rue Léopold-Robert, Paris.
1897. **Job**, agrégé, préparateur à l'École normale supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris.
1867. **Joffre** (Jules), 60, rue de Bondy, Paris.
1895. **Jones** (Armand), 1, place de l'Estrapade, Paris.
1888. **Joulié**, 15, rue des Petits-Hôtels, Paris.
1891. **Jourdin**, avenue de l'Est, au Parc-Saint-Maur (Seine).
1898. **Kling** André, 12, rue Perlonnet, Paris.
1894. **Klotz** (Henri), 54, avenue Montaigne, Paris.
1873. **Kreiss** (Adolphe), administrateur directeur des Brasseries de la Meuse, Sévres (Seine-et-Oise).
1897. **Labbé**, 30, rue du Luxembourg, Paris.
1895. **Lafay** (Dr), 54, rue de la Chaussée-d'Antin, Paris.
1892. **Laffitte** (Vincent de), docteur ès sciences, 2, square du Roule, Paris.

Date
de
l'admission.

1884. **Lafont**, pharmacien en chef de l'hôpital Cochin, 45, faubourg Saint-Jacques, Paris.
1871. **Laire** (G. de), 92, rue Saint-Charles, Paris.
1897. **Lambert**, 4, rue de la Tour-des-Dames, Paris.
1882. **Landrin** (Édouard), 76, rue d'Amsterdam.
1890. **Lantz**, 34, boulevard Magenta, Paris.
1897. **Lauxenberg**, 34, rue des Lyonnais, Paris.
1892. **Lapicque** (Auguste), licencié ès sciences, 15, rue de l'Odéon, Paris.
1891. **Lapresté** (Auguste), professeur au lycée Buffon, 7, rue Charlet, Paris.
1897. **Larrieu**, 144, rue de Rennes, Paris.
1893. **Lasne** (Henri), ingénieur des arts et manufactures, 10, passage Saulnier, Paris.
1881. **Laugier** (Prosper), préparateur de chimie au Muséum, 15, rue des Vallées, à Brunoy (Seine-et-Oise).
1897. **Laurent**, 134, rue d'Assas, Paris.
1894. **Lavaux**, 1, place de la Sorbonne, Paris.
1896. **Lebeau** (Paul), préparateur à l'École supérieure de pharmacie, 6, boulevard de Port-Royal, Paris.
1878. **Le Chatelier** (H.), professeur à l'École des mines, 73, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1896. **Leclanché** (Max), 114, boulevard Malesherbes, Paris.
1888. **Léger** (E.), pharmacien en chef de l'hôpital Beaujon, 208, faubourg Saint-Honoré, Paris.
1864. **Lemoine** (Georges), professeur à l'École polytechnique, ingénieur en chef des ponts et chaussées, 76, rue d'Assas, Paris.
1897. **Lépinois**, pharmacien de 1^{re} classe, 2, rue de la Vrillière, Paris.
1895. **Lequin**, 94, rue Jouffroy, à Paris.
1888. **Leroy**, professeur au lycée Michelot, 245, boulevard Raspail, Paris.
1889. **Leroy** (V.), 70, rue Montmartre, Paris.
1889. **Lespiau**, agrégé de l'Université, 110, rue Denfert-Rochereau, Paris.
1894. **Leteur** (F.), préparateur au laboratoire d'enseignement et de recherches chimiques de la Faculté des sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris.
1888. **Lextreit**, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Antoine, Paris.
1880. **Lhote** (L.), 16, rue Chanoinesse, Paris.
1882. **Lindet** (Léon), professeur à l'Institut national agronomique, boulevard Saint-Germain, 108, Paris.
1874. **Livache**, ingénieur civil, 24, rue de Grenelle, Paris.
1885. **Lodin**, ingénieur des mines, 3, rue Cambacères, Paris.
1898. **Loiseau**, préparateur à l'École supérieure de pharmacie, à Paris.
1888. **Lorilleux** (Ch.), 16, rue Suger, Paris.
1897. **Loyer**, étudiant à la Faculté des sciences, 147, boulevard Saint-Germain, Paris.
1896. **Lucas**, 13, rue de Paris, à Saint-Brice (Seine-et-Oise).
1850. **Luynes** (Victor de), professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 16, rue de Bagneux, Paris.
1888. **Macquaire**, 142, rue du Bac, Paris.
1874. **Magnier de la Source**, 46, boulevard Jourdan, Paris.

Date
de
l'admission.

1888. **Maillard**, 66, rue Escudier, à Boulogne-sur-Seine.
1897. **Malet**, 168, rue Saint-Denis, Paris.
1895. **Mallèvre** (Alfred), directeur du laboratoire de physiologie et de zootechnie de l'Institut agronomique de Joinville-le-Pont, 64, rue Claude-Vellefaux, Paris.
1892. **Mantois** (E.), verrier, 30, rue Lebrun, Paris.
1881. **Maquenne** (Léon), professeur au Muséum, 82, boulevard Beaumarchais, Paris.
1892. **Marage**, docteur en médecine et docteur ès sciences, 15, place de la Madeleine, Paris.
1894. **Marboutin** (Félix), 78, boulevard Saint-Michel, Paris.
1896. **Marie** (Ch.), préparateur à la Faculté des sciences, 43, rue du Temple, Paris.
1888. **Marquet de Vasselot**, 15, rue Vieille-du-Temple, Paris.
1897. **Marquis**, 4, rue du Fer-à-Moulin, Paris.
1890. **Massignon**, ingénieur, 16, rue de l'Épinette, à Saint-Mandé (Seine).
1891. **Matignon**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Paris.
1881. **Max** (A.), 31, rue des Petites-Écuries, Paris.
1888. **Meillère** (G.), pharmacien en chef de l'hôpital Tenon, rue de Chine, Paris.
1890. **Mercier**, pharmacien, 158, rue Saint-Jacques, Paris.
1874. **Mermet**, agrégé de l'Université, 8, quai Henri IV, Paris.
1883. **Meunier** (Jean), D^r ès sciences, chef des travaux chimiques à l'École centrale, 15, rue des Écoles.
1894. **Midy**, pharmacien de 1^{re} classe, 113, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris.
1897. **Miremont**, 1, rue Eugénie, à Saint-Mandé (Seine).
1892. **Moche** (Georges), ingénieur chimiste, licencié ès sciences physiques, 29, rue du Château-d'Eau, Paris.
1877. **Meissan** (Henri), membre de l'Institut, 7, rue Vauquelin, Paris.
1888. **Mentlaur** (comte de), ingénieur des Arts et Manufactures, 41, rue du Colisée, Paris.
1897. **Montreuil**, 19, boulevard Magenta, Paris.
1888. **Mooser** (Werner), 50, rue des Bernardins, Paris.
1897. **Morard**, 4, Place du Commerce, Paris.
1890. **Morigne** (Henri), 55, boulevard Pasteur, Paris.
1897. **Morel**, 34, boulevard Saint-Marcel, Paris.
1882. **Morin**, chimiste en chef de l'administration des douanes, 55, rue de Bellechasse, Paris.
1897. **Mottheau** (Émile-Laurent), 18, rue Le Verrier, Paris.
1897. **Mouneyrat**, 171, rue Saint-Jacques, Paris.
1890. **Mourou** (Charles), docteur ès sciences, 14, rue de Fontenay à Nogent-sur-Marne (Seine).
1896. **Mourlet** (A.), licencié ès sciences, 5, rue Herschel, Paris.
1872. **Mumts** (Achille), chef des travaux chimiques à l'Institut agronomique, 14, rue de Condé, Paris.
1892. **Muttelel** (Fernand), ingénieur chimiste, licencié ès sciences, avenue Aubert, 86, à Vincennes (Seine).
1891. **Naegeli** (Ernest), 21, rue Valette, Paris.

Date
de
l'admission.

1897. **Néculcéa** (Eugène), 58, rue Jacob, Paris.
1894. **Nietzberg**, 18 bis, rue Denfert-Rochereau, Paris.
1874. **Ogier** (Jules), docteur ès sciences, chef du laboratoire de toxicologie, 1, quai d'Orsay, Paris.
1883. **Olivier** (Louis), docteur ès sciences, 34, rue de Provence, Paris.
1893. **Oliviero**, ex-préparateur à l'École de Pharmacie, 21, boulevard du Cours-La-Reine, à Boulogne-sur-Seine.
1891. **Otto** (Marius), 16, avenue de Neuilly, à Neuilly-sur-Seine (Seine).
1896. **Pagès**, 34, boulevard Henri IV, Paris.
1893. **Paillard**, pharmacien de 1^{re} classe, 24, rue de Montessuy, Paris.
1873. **Parisse**, 49, rue Fontaine-au-Roi, Paris.
1887. **Patein**, pharmacien en chef de l'hôpital Lariboisière, Paris.
1890. **Pécharde**, chargé de cours à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte, Paris.
1897. **Picot-la-Beaume**, 61, rue Madame, Paris.
1889. **Pointet** (Gaston), chimiste, à Villeneuve-la-Garenne (Seine).
1893. **Polonowsky** (Max.), 10, rue Gérard, Paris.
1891. **Ponsot**, professeur au lycée Janson de Sailly, 28, rue Vauquelin, Paris.
1889. **Porlier**, produits chimiques, 3, allée de Longchamps, au Perreux (Seine).
1875. **Portes**, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Louis, 40, rue Bichat, Paris.
1888. **Poulenc** (Camille), docteur ès sciences, 19, rue des Archives, Paris.
1870. **Prud'homme** (M.), 78, avenue de la Grande-Armée, Paris.
1872. **Prunier**, directeur de la Pharmacie centrale des hôpitaux, 47, quai de la Tournelle, Paris.
1896. **Quillard** (Charles), 14, rue Godefroy, Paris.
1877. **Raynaud** (Hipp.), 5, rue des Fêtes, Paris.
1894. **Régnaud** (Dr Paul), professeur à l'Institut agronomique, directeur-adjoint du laboratoire de physiologie à la Sorbonne, 224, boulevard Saint-Germain, Paris.
1892. **Réquier**, pharmacien en chef de l'Asile de Villejuif (Seine).
1897. **Reynès**, 34, rue Saint-Jacques, Paris.
1864. **Riban** (J.), professeur chargé de cours à la Faculté des sciences et professeur à l'École des Beaux-Arts, 85, rue d'Assas, Paris.
1898. **Richaud**, pharmacien en chef de l'hospice d'Ivry (Seine).
1897. **Riche** (Ch.), 6, rue Hallé, Paris.
1893. **Rivals** (Paul), Dr ès sciences agrégé de l'Université, préparateur au Collège de France, 6, rue Thoullier, Paris.
1889. **Rivière** (G.) et C^{ie}, savonnerie, 3, rue du Chemin-Vert, Clichy (Seine).
1895. **Robert** (Ernest), chimiste de la maison Hardy-Milori, 261, rue de Paris, à Montreuil-sous-Bois (Seine).
1897. **Robin**, pharmacien, 22, boulevard Saint-Germain, Paris.
1895. **Robline**, pharmacien à Villiers-le-Bel (Seine-et-Oise).
1888. **Roccolino** (baron G. de), 7, rue de Naples, à Paris.
1897. **Roques** (Ferdinand), pharmacien de 1^{re} classe, 36, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.

Date
de
l'admission.

1886. Roux (Adolphe), 14, rue d'Amsterdam, Paris.
 1890. Roux (Eugène), ingénieur des Arts et Manufactures, 223, boulevard Raspail, Paris.
 1897. Roy, 10, rue de Siam, Paris.
 1896. Saint-Pierre (Octave), 33, boulevard Henri IV, Paris.
 1889. Sauvageot (Louis-Auguste), 96, avenue Philippe-Auguste, Paris.
 1897. Sauvalle, 3, rue Crétet, Paris.
 1861. Schlessing (Th.), membre de l'Institut, 67, quai d'Orsay, Paris.
 1890. Schlumberger (E.), 20, rue de la Cure, Auteuil-Paris.
 1865. Schneider (Th.), 5, rue Bosio, Auteuil-Paris.
 1863. Simon (Louis), 45, rue d'Ulm, Paris.
 1890. Soret (Lucien), directeur de l'usine Poulenc frères, route de Vitry, à Ivry-sur-Seine.
 1897. Soullès, 28, place des Vosges, Paris.
 1897. Tabariès de Grandsaignes, membre de la Société géologique de France, 30, rue de Cuvry, Paris.
 1897. Tardy, pharmacien de 1^{re} classe, 7, avenue Marceau, Paris.
 1893. Target (Émile), 26, rue Saint-Gilles.
 1893. Tassilly, préparateur au Collège de France, 6, rue des Ursulines, Paris.
 1874. Thénard (baron Arnould), 6, place Saint-Sulpice, Paris.
 1896. Thibault, licencié ès sciences, 21, place du Marché-Saint-Honoré, Paris.
 1874. Thierry (Dr Maurice de), 119, rue d'Alésia, Paris.
 1895. Thomas (Victor), 3, rue du Faubourg-Saint-Jacques, Paris.
 1837. Tiffeneau, interne à l'hôpital Ricord, 111, boulevard de Port-Royal, Paris.
 1892. Tilly (Jean), 1, rue Nouvelle-du-Parc, à Arcueil-Cachan (Seine).
 1895. Tissier (Clément), 8, rue Custine, Paris.
 1897. Tissier, 10, rue Florian.
 1897. Tribot, 54, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.
 1895. Tortel, 12, boulevard de La Chapelle, Paris.
 1895. Triollet, pharmacien, 31, rue Bonaparte, Paris.
 1887. Trillat, 3, rue Franklin, Paris.
 1892. Tripier (Jules), 51, rue de Dunkerque, Paris.
 1897. Tripier, pharmacien de 1^{re} classe, 43, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
 1859. Troost (L.), membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte, Paris.
 1897. Untrau, 72, boulevard Ornano, Paris.
 1895. Urbain, préparateur à la Faculté des sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris.
 1886. Valeur (Amand), interne en pharmacie, à l'hôpital Ricord, 111 boulevard de Port-Royal, Paris.
 1890. Van-Eyk, 1, Porte de Sannois, Argenteuil (Seine-et-Oise).
 1885. Varet, au laboratoire de chimie au Collège de France, 53, rue Boulard, Paris.
 1894. Vauthier, pharmacien de 1^{re} classe, 96, rue du Chemin-Vert, Paris.
 1888. Vée (Georges), 24, rue Vieille-du-Temple, Paris.
 1894. Verley (A.), 17, quai de Seine, à Courbevoie (Seine).

Date
de
l'admission.

1880. Verneuil (Aug.), 25, rue Humboldt, Paris.
 1889. Vian (G.), 53, rue de Châteaudun, Paris.
 1898. Vidal (Louis), pharmacien de 1^{re} classe, 7, rue du Rocher, Paris.
 1897. Vieillard (Camille), pharmacien-chimiste, 30, rue de Trévise, Paris.
 1879. Vieille (Paul), ingénieur en chef des poudres et salpêtres, 19, quai Bourbon, Paris.
 1869. Vigier (Ferd.), 12, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.
 1880. Vincent (Cam.), professeur à l'École centrale, 28, boulevard Saint-Germain, Paris.
 1887. Viard (Georges), professeur au lycée Louis-le-Grand, 51, boulevard du Montparnasse, Paris.
 1889. Virolleaud, ingénieur, 14, rue de Chabrol, Paris.
 1894. Viron (Dr), pharmacien en chef de la Salpêtrière, Paris.
 1885. Vlasto, 44, rue des Écoles, Paris.
 1866. Vogt (G.), directeur de la manufacture de Sèvres (Seine-et-Oise).
 1887. Voiry (Edmond), pharmacien, 5, boulevard de Courcelles, Paris.
 1897. Waydelick, 11, quai Conti, Paris.
 1887. Weil, ingénieur des Arts et Manufactures, 13, rue des Petites-Écuries, Paris.
 1895. Winter (J.), chef de laboratoire à la Faculté de Médecine, 44, rue Saint-Placide, Paris.
 1868. Wyrouboff (G.), docteur ès sciences, 20, rue Lacépède, Paris.
 1874. Yvon, pharmacien, 26, avenue de l'Observatoire, Paris.

MEMBRES NON RÉSIDENTS

1889. Ackermann (Eugène), Analytical research chemist mining Engineer civil of the mining school of the Paris, 9, Winchester, Street S. W. Londres (Angleterre).
 1895. Aguiar (Alberto d'), docteur en médecine, au laboratoire de M. Ferreira da Silva, à Porto (Portugal).
 1892. Ali-Riza, professeur à l'École impériale de médecine, à Constantinople (Turquie).
 1881. Allary (Eugène), chef du Laboratoire municipal, 3, place de la Halle, à Brest (Finistère).
 1897. Aloy (Jules-François), préparateur à la Faculté des sciences de Toulouse (Haute-Garonne).
 1864. Andouard (A.), professeur à l'École de médecine, 8, rue Clisson, à Nantes (Loire-Inférieure).
 1888. André (E.), pharmacien, à Méru (Oise).
 1881. Apery (Pierre), pharmacien chimiste, 68, Yuksek-Kaldirin, à Galata, Constantinople (Turquie).
 1897. Arab (Antoine), pharmacien de 1^{re} classe, à Beyrouth (Syrie).
 1897. Argyropoulos (Tassos, D.), pharmacien de 1^{re} classe, à Smyrne (Turquie).

Date
de
l'admission.

1895. **Arroyo** (Dr José, D.), professeur de chimie minérale à l'École polytechnique, à Porto (Portugal).
1895. **Artowski**, 32, rue d'Harscamp, à Liège (Belgique).
1875. **Asselin**, fabricant, 4, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
1894. **Astre**, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1884. **Athanasesco** (N.), professeur à la Faculté de médecine, 54, strada Scaunele, Bucarest (Roumanie).
1889. **Aulagne**, pharmacien, 47, rue de la République, à Saint-Étienne (Loire).
1895. **Auriol** (H.), professeur de chimie à l'École d'horticulture, rue Senebier, à Genève (Suisse).
1897. **Babel** (Alexis), pharmacien, 16, à Frontenex, Genève (Suisse).
1896. **Babu Nagendra Nath Sen Gupta**, druggist, 38, Lower Chitpore Road, Poudzari Balakhana, Calcutta (Inde).
1870. **Baeyer** (Von), recteur de l'Université de Munich, Bavière.
1884. **Beilhache**, 53 ter, route Nationale, à Viroflay (Seine-et-Oise).
1892. **Bailly** (René), au Laboratoire de chimie de Micheville, par Villerupt (Meurthe-et-Moselle).
1890. **Bailly** (Claude), 11, rue de la Verrerie, Laboratoire des contributions indirectes, Nantes (Loire-Inférieure).
1895. **Barbey**, pharmacien, à Flixécourt (Somme).
1878. **Barbier**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1894. **Barbier** (Henri), docteur ès sciences, chimiste, 284, avenue de Saxe, à Lyon (Rhône).
1897. **Barbier** (J.), pharmacien de 1^{re} classe, 10, rue de Paris, à Magny-en-Vexin (Seine-et-Oise).
1886. **Bardin** (Jean), pharmacien-chimiste, 40, rue de l'Écuyer, à Bruxelles (Belgique).
1883. **Bardot** (Ch.), ingénieur des arts et manufactures, 274, rue Lecourbe, Paris.
1888. **Barillot** (E.), usine des Grands-Moulins, à Montreuillon (Nièvre).
1887. **Barral** (Dr Etienne), chef des Travaux de clinique médicale à la Faculté de médecine, 2, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).
1876. **Barré**, fabricant de produits chimiques, à Betton, par Rennes (Ille-et-Vilaine).
1886. **Barruel** (Numa), chimiste à l'usine de dynamite d'Ablon, par la Rivière-Saint-Sauveur (Calvados).
1888. **Barthe**, agrégé à la Faculté de médecine, 56, rue de la Teste, à Bordeaux (Gironde).
1894. **Bayer** (Dr H.-J.), Techn. Chemiker, Rietzdorf a. d. Pack, Cill Wöl-laner, Bahn-Steiermark (Autriche).
1896. **Bayle**, pharmacien, à Bayonne (Basses-Pyrénées).
1881. **Bechi** (Guido de), administrateur de la Société centrale de produits chimiques, 7, avenue Pinel, à Asnières (Seine).
1883. **Beilstein**, Académie des sciences, 8^e ligne, n° 17, à Saint-Petersbourg, W. O. (Russie).
1893. **Benneville** (James S. de), 123, South Sevrenth 7 th., Philadelphie (Etats-Unis).

Date
de
l'admission.

1889. **Berg**, (A.), professeur suppléant de chimie à l'École de médecine de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1888. **Bernhard**, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, à Etrépagny (Eure).
1898. **Berthier** (Albert), 31, rue de Jussieu, à Rouen (Seine-Inférieure).
1898. **Besson**, professeur-adjoint à l'Université, 5, impasse Cauvigny, à Caen (Calvados).
1888. **Biarnès**, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie de Toulouse (Haute-Garonne).
1896. **Bietrix** (Alexandre), chimiste à la Faculté de médecine de Lyon (Rhône).
1896. **Bergé** (Albert), agrégé, chef des travaux chimiques à l'Université, 112, rue de la Poste, à Bruxelles (Belgique).
1888. **Billaudot**, à Bellevue (Seine-et-Oise).
1886. **Biosca** (Dr Placido), 14, calle de Galiano, à la Havane (Cuba).
1890. **Blaise** (Victor), 88, boulevard Beaumarchais, Paris.
1890. **Blanchon-Allegret**, produits chimiques, 1, rue Saint-Joseph, Lyon (Rhône).
1877. **Blarez** (le Dr Charles), professeur à la faculté de Médecine, 89, rue Porte-Dijaux, à Bordeaux (Gironde).
1895. **Bollemont** (Grégoire, de), 39, place Carrière, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1897. **Bonelli** (Louis-Georges), pharmacien, 25, Via-Orfane, à Turin (Italie).
1890. **Bonna** (Auguste-E.), docteur ès sciences, 6, rue Saint-Léger, à Genève (Suisse).
1896. **Bourcet** (Paul), 21, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1896. **Bourgeois** (Ed.), 15, rue Bosquet, à Liège (Belgique).
1885. **Bouveault** (L.), maître de conférences à la Faculté des sciences, 21, rue Chaponnay, à Lyon (Rhône).
1895. **Braconnier** (A.), 9, quai Marcellis, à Liège (Belgique).
1893. **Brancovici**, ingénieur chimiste, 222, Caloa Vittoria, à Bucarest (Roumanie).
1896. **Bray** (Albert), docteur ès sciences, chaussée de Wavre, à Bruxelles (Belgique).
1880. **Brigonnnet** père, manufacturier, route du Landy, à Saint-Denis (Seine).
1895. **Briones**, professeur de chimie analytique à l'Université de Santiago (Chili).
1891. **Brisen** (J.), Ingénieur chimiste, 100, rue Amelot, Paris.
1897. **Brisac** (Marc), préparateur de chimie générale à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1896. **Brizard**, professeur au Lycée de Toulon (Var).
1895. **Brunel**, lieutenant au 5^e régiment d'artillerie, 3, rue des Martelots, à Besançon (Doubs).
1893. **Brunner**, professeur à l'Université, 3, avenue Dauvel, Lausanne (Suisse).
1895. **Buart** (Charles), chimiste, apartado, 283, à Mexico (Mexique).
1881. **Buisine** (A.), professeur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
1889. **Buisine** (P.), préparateur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).

Date
de
l'admission.

1882. **Burcher**, Réserve des médicaments, 2, rue Liandier, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1887. **Butureano** (V.-C.), professeur au lycée, Strada Golia, 67, à Jassy (Roumanie).
1897. **Caillot** (Théodore), interne en pharmacie à l'hôpital de Berck-sur-Mer (Pas-de-Calais).
1884. **Capdeville** (F.), pharmacien, à Aix (Bouches-du-Rhône).
1889. **Cappello**, pharmacien de 1^{re} classe, 16, rue de Tournai, à Tourcoing (Nord).
1890. **Carel** (Paul), 27, boulevard Lamartine, Le Mans (Sarthe).
1897. **Carre**, à Luzarches (Seine-et-Oise).
1870. **Casthelas** (Charles), poterie de Belbeuf, près Rouen (Seine-Inférieure).
Causse, à la Faculté de médecine de Lyon (Rhône).
1895. **Cavalier** (Jacques), maître de conférences à la Faculté des sciences de Rennes (Ille-et-Vilaine).
1874. **Cazeneuve** (Dr Paul), professeur à la Faculté de médecine, 21, quai Saint-Vincent, à Lyon (Rhône).
1887. **Chalkley Palmer** (T.), Box. 19, Chester. Pa. (États-Unis).
1888. **Chancel** (Félix), ingénieur des Arts et Manufactures, 34, rue Saint-Jacques, Marseille (Bouches-du-Rhône).
1876. **Chandler** (W.-H.), Bethléem, Pensylvanie (États-Unis).
1892. **Charpin** (de), au château de Feugerolle, Le Chambon (Loire).
1897. **Chauvet**, interne en pharmacie à l'asile Ville-Evrard (Seine).
1893. **Chavanne** (L.), pharmacien, route de Carouze à Genève (Suisse).
1886. **Chesnais**, industriel, 39, rue Tanger, à Rouen (Seine-Inférieure).
1886. **Chevassus**, préparateur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1897. **Chiris** (Georges), à Grasse (Alpes-Maritimes).
1877. **Cholley** (Paul), pharmacien, 3, avenue de la Gare, à Rennes (Ille-et-Vilaine).
1891. **Chuard**, professeur de chimie agricole, à l'Université de Lausanne (Suisse).
1890. **Chuit** (Philippe), docteur ès sciences, 10, rue Gutenberg, à Genève (Suisse).
1889. **Claisen** (Dr L.), Chemiseder Institut der Universität Kiel Bruns-
wickerstrasse, n° 2, à Kiel (Allemagne).
1889. **Claudon** (Gustave), à Denain (Nord).
1896. **Clève** (Dr P.-T.), professeur à l'Université d'Upsal (Suède).
1889. **Closel** (F. du), ingénieur, 89, chemin de Gerland, à Lyon (Rhône).
1888. **Coignet** (J.), industriel, fabricant de produits chimiques, 2, rue
Cuvier, Lyon (Rhône).
1896. **Collet**, 5, place des Capucins, à Lyon (Rhône).
1884. **Coloriano**, docteur ès sciences, professeur à l'École normale de
Bucarest (Roumanie).
1891. **Coreil**, pharmacien, cours Lafayette, Toulon (Var).
1896. **Cornet** (Albert), 20, rue du Bastion, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1877. **Corron**, 27, rue Godefroy, à Lyon (Rhône).
1895. **Corvisy**, professeur au lycée, 75, rue Carnot, à Saint-Omer (Pas-
de-Calais).

Date
de
l'admission.

1878. **Cossa** (Alph.), directeur à l'École d'application des ingénieurs, Palais du Valentino, à Turin (Italie).
1889. **Cottelle** (A.), manufacturier, à Ponthierry (Seine-et-Marne).
1873. **Cotton**, pharmacien, 35, rue Sainte-Hélène, à Lyon (Rhône).
1896. **Coupier** (Lucien), ingénieur, directeur de la raffinerie Saint-Louis-Gabrielle, à Marseilles (Bouches-du-Rhône).
1892. **Courtois**, 28, rue de la Briche, à Saint-Denis (Seine).
1886. **Couturier** (François), docteur ès sciences, Grange-Haute, par Vienne (Isère).
1889. **Coux des Roseaux** (J. de la), 15, rue de Normandie à Asnières (Seine).
1862. **Crafts** (J.-M.), professeur à l'Institut technologique, à Boston (Mass.), 30, avenue Henri-Martin, Paris.
1890. **Crismer** (Léon), professeur à l'École militaire, 58, rue de la Concorde, à Bruxelles (Belgique).
1897. **Dams** (Jules), licencié ès sciences mathématiques et physiques, rue Jeanne-d'Arc, 10 *bis*, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Daunis y Grau**, Montesion, 19, Magdalenas, 8, Barcelone (Espagne).
1881. **David**, teinturier, à Arcueil-Cachan (Seine).
1891. **Debains**, 67, avenue de Saint-Cloud, à Versailles (Seine-et-Oise).
1893. **Defourneaux** (Georges), chimiste au Laboratoire municipal, Hôtel-de-Ville, le Havre (Seine-Inférieure).
1884. **Delacre**, professeur à l'Université, chaussée de Courtrai, 129, à Gand (Belgique).
1894. **Delancey**, W. Ward, préparateur de chimie, school of mines, Columbia College, 41, East Forty-Ninth street, à New-York (États-Unis).
1894. **Delaunay** (Raphaël), pharmacien à Montargis (Loiret).
1885. **Delaunay**, ingénieur-électricien, 77, rue Daguerre, Paris.
1893. **Delecoeuillerie** (A.), préparateur au laboratoire de Pharmacie de l'Université de Gand (Belgique).
1895. **Demolon** (S.), ancien interne des hôpitaux, pharmacien de 1^{re} classe, à Bayonne (Pyrénées-Orientales).
1889. **Denigès** (Dr), agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie, 53, rue d'Alzon, Bordeaux (Gironde).
1861. **Depouilly** (Charles), 32, rue du Faubourg-Poissonnière, Paris.
1891. **Desbief** (Maurice), administrateur de la Société des Raffineries de Saint-Louis, 2, rue de la Grande-Armée, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1893. **Desforges** (Léon), pharmacien de 1^{re} classe, à Méru (Oise).
1890. **Desvignes**, 57, rue de Nanterre, à Asnières (Seine).
1883. **Domergue**, pharmacien en chef de l'Hôtel-Dieu, Marseille (Bouches-du-Rhône).
1889. **Donard**, 11, rue Édouard-Detaille, Paris.
1890. **Dony**, 327, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1887. **Dorange**, chimiste, rue de l'Union, 19, à Alfortville (Seine).
1882. **Doremus** (Dr Ch.-A.), professeur, Lex Avenue, 92, New-York (États-Unis).

Date
de
l'admission.

1889. **Dubois (C.)**, fabricant de produits chimiques, chemin de Montalivet, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1889. **Dubosc**, produits chimiques, au Havre (Seine-Inférieure).
1896. **Ducru (Capitaine)**, chef du Laboratoire de la section technique de l'artillerie, 1, place Saint-Thomas-d'Aquin, Paris.
1898. **Dudley (Charles-B.)**, chimiste à the Pennsylvania Railroad Company New-York (États-Unis).
1894. **Duisberg (L.)**, directeur des fabriques de matières colorantes, au-fais Bayer et C^{ie}, à Elberfeld (Allemagne).
1897. **Durand**, préparateur à la Faculté des sciences de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1896. **Dutoit (Paul)**, 14, route de Malapron, à Genève (Suisse).
1881. **Duvillier (E.)**, professeur à la Faculté des sciences de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1886. **Effront (Dr Jean)**, 8, avenue de la Hulpe, à Boisfort-lez-Bruxelles (Belgique).
1886. **Egraz (Pierre)**, chimiste, à l'usine à gaz d'Aix-les-Bains (Savoie).
1891. **Essner (Jules)**, à Banyuls-sur-Mer (Pyrénées-Orientales).
1895. **Favrel**, licencié ès sciences physiques, préparateur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux (Gironde).
1889. **Ferée (Jules)**, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences (Institut chimique), 76, rue Charles VII, à Naney (Meurthe-et-Moselle).
1882. **Fèvre (Albert)**, fabrique de produits chimique, au Pecq (Seine-et-Oise).
1884. **Figuier (Albin)**, professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux (Gironde).
1896. **Fillion (l'abbé Ph.-J.)**, professeur à l'Université Laval, à Québec (Canada).
1892. **Fischer (E.)**, professeur à l'Université, 35, Georgenstrasse (Berlin). (Allemagne).
1891. **Flavitzky (Dr F.)**, professeur à l'Université de Kasan (Russie).
1889. **Fleurent (E.)**, professeur remplaçant au Conservatoire national des Arts et Métiers, 47, rue Richer Paris.
1895. **Fonzes-Diacon (Henri)**, chef des travaux de chimie à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1885. **Forcrand (R. de)**, professeur à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).
1893. **Fournier**, professeur au lycée de Besançon (Doubs).
1893. **Fournier (D.)**, chimiste essayeur du commerce, 8, rue Ventura, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1872. **Franchimont (Dr A.-J.-N.)**, professeur à l'Université, Rapenburg, 104, à Leyde (Pays-Bas).
1894. **Franck (Léon)**, chimiste métallurgiste à Esch sur-l'Alzette (grand duché de Luxembourg).
1893. **Gardair (Aimé)**, directeur de la Compagnie générale des produits chimiques du Midi, 51, rue Saint-Ferréol, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

Date
de
l'admission.

1888. **Gastine**, délégué régional de l'agriculture, 139, boulevard de Longchamp, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1887. **Genvresse**, professeur à la Faculté des sciences, 7, rue Gambetta, à Besançon (Doubs).
1896. **Gérard** (Dr E.), pharmacien supérieur, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie, 11, rue de Metz, à Toulouse (Haute-Garonne).
1887. **Gigodot et Laprévôté**, 3, rue de Béarn, Lyon (Rhône).
1895. **Gillet** (Camille), docteur ès sciences, professeur de chimie à l'École supérieure des textiles, à Verviers (Belgique).
1871. **Girard** (de), 3, rue Rebuffy, à Montpellier (Hérault).
1895. **Girard** (Otto), ingénieur chimiste, à Aiseau, par Tamines, arrondissement de Charleroi (Belgique).
1895. **Girardet** (Fernant), 9, rue Sigisbert-Adam, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1875. **Giraud**, chimiste, à la Manufacture de Sèvres (Seine-et-Oise).
1894. **Givaudan** (Xavier), fabricant de produits chimiques, 38, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).
1875. **Gladiysz**, directeur des usines de Mante, Lagré et C^{ie}, à Montredon, près Marseille (Bouches-du-Rhône).
1874. **Glaisot**, à Aber Wrac'h (Finistère).
1895. **Gordon** (Dr Antonio de), professeur de physiologie à l'Université de la Havane (Ile de Cuba).
1894. **Gras** (J.), pharmacien, allée de la Liberté, à Cannes (Alpes-Maritimes).
1880. **Graebe** (C.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).
1877. **Green**, (W. H.), 204, North, 38th Street, à Philadelphie (États-Unis).
1883. **Griffiths** (Dr A.-B.), professeur de chimie et de pharmacie, 12 Knowle Road, Brighton Londres (Angleterre).
1895. **Guérin** (René), chimiste à la Monnaie de Guatemala (Amérique centrale).
1896. **Guérin**, pharmacien, à Évian-les-Bains (Haute-Savoie).
1895. **Guelliot**, pharmacien, à Vouziers (Ardennes).
1883. **Guichard** (P.), chimiste, rue de Bourgogne, 24, Paris.
1896. **Guinchant**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 177, rue Saint-Jean, à Caen (Calvados).
1894. **Guisselin**, 4, rue Hautefeuille, Paris.
1874. **Gundelach** (Émile), 28, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
1883. **Guntz**, professeur à la Faculté des sciences, 9, rue de l'Hospice, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1890. **Guye** (Philippe-A.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).
1888. **Guyot** (Alfred), à Gerbecourt, par Haroué (Meurthe-et-Moselle).
1895. **Hakki-Bey** (Ismail), essayeur de la Monnaie, à Constantinople (Turquie).
1888. **Hausser**, à Bonny-sur-Loire (Loiret).
1868. **Haeffely**, à Sainte-Marie-aux-Mines (Alsace).
1884. **Held** (A.), professeur à l'École supérieure, de pharmacie, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

Date
de
l'admission.

1894. **Héroult**, directeur technique de la Société électro-métallurgique, à la Praz, près Modane (Savoie).
1896. **Holleman** (A.-F.), professeur à l'Université de Groningue (Pays-Bas).
1896. **Hugounenq** (L.), professeur de chimie minérale à la Faculté de médecine, 24, quai de la Guillotière, à Lyon (Rhône).
1894. **Imbert**, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1884. **Istrati**, laboratoire de chimie organique, à Bucarest (Roumanie).
1895. **Jacquemin** (Georges), chimiste, à Malzéville, près Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1892. **Jaubert** (Dr Georges), 102, route de Carouge, à Genève (Suisse).
1873. **Jeanmaire** (P.), chimiste, chez MM. Kœchlin frères, 21, rue d'Altkirch, à Mulhouse (Alsace).
1898. **Lachaud** (Marcel), planteur à Saramea, par Lutea (Nouvelle-Calédonie).
1892. **Johnson** (Dr Manuel), professeur à l'Université, Obispo 53, Apartado 466, à la Havane (Cuba).
1896. **Joncoux**, pharmacien de 1^{re} classe, 6, rue Vullfran, à Abbeville (Somme).
1873. **Jouvain** (A.), pharmacien, à Condé-sur-Noireau (Calvados).
1891. **Juillard**, 80, cours d'Erbouville, à Lyon (Rhône).
1895. **Kablukow** (Ivan), professeur agrégé au Laboratoire de chimie de l'Université, à Moscou (Russie).
1888. **Kahlbaum** (Dr G.), professeur à l'Université de Bâle, 6, Steinvarstadt (Suisse).
1877. **Kienlen** (Paul), directeur de la Société française de l'alumine pure, 8, boulevard Saint-Louis, à Aix (Bouches-du-Rhône).
1896. **Kinney** (Charles, N.), Drake University des Moines, Iowa Chicago (Etats-Unis).
1887. **Klobb**, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Koch**, de la Compagnie d'Aniline, au Tremblay, près Creil (Oise).
1896. **Kœchlin** (Horace), 19, avenue du Mont-Riboudet, à Rouen (Seine-Inférieure).
1888. **Kœchlin** (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, à Lœrrach, Grand-Duché de Bade).
1888. **Kolb**, établissement Kuhlmann, à Lille (Nord).
1894. **Kowalski** (Joseph de), professeur à l'Université de Fribourg (Suisse).
1882. **Krause** (Dr G.), rédacteur de la *Chemiker Zeitung*, à Cœthen (Anhalt).
1890. **Labesse**, professeur suppléant à l'École de médecine, Angers (Maine-et-Loire).
1897. **Lacaze**, directeur, professeur de l'École de chimie et de teinture, 21, rue de la Croix, à Saint-Étienne (Loire).
1898. **Lachaud** (Marcel), planteur à Saramea par Lutea (Nouvelle-Calédonie).
1899. **Ladenburg**, professeur à l'Université, 43, Kaiser Wilhelmstrasse, Breslau (Allemagne).

Date
de
l'admission.

1894. **Lambiotte**, à Premery (Nièvre).
1886. **Lambling**, à la Faculté de médecine et de pharmacie, à Lille (Nord).
1894. **Lamy**, licencié ès sciences, pharmacien de 1^{re} classe, à l'hôpital maritime de Brest (Finistère).
1895. **Ledent** (Marcel), docteur ès sciences, préparateur à l'Université de Liège (Belgique).
1894. **Lederlen**, directeur de la Blanchisserie de Thaon (Vosges).
1896. **Lefèvre** (Léon), ingénieur, préparateur de chimie à l'École polytechnique, 140, avenue de Villiers, Paris.
1897. **Lejeune** (Georges), chef de fabrication à la brasserie Burgelin, à Nantes (Loire-Inférieure).
1889. **Lelou** (Henri), chimiste en chef des douanes, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1888. **Leloup**, ingénieur à la soudière Solvay et C^{ie}, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1892. **Lengfeld** (M.-Félix), University of Chicago, à Chicago (Etats-Unis).
1893. **Lenoble** (E.), 28 bis, rue Négrier, à Lille (Nord).
1892. **Lepercq** (Gaston), 3, rue Martin, Lyon (Rhône).
1888. **Lepierre** (Charles), professeur de chimie à l'École industrielle, à Coimbra (Portugal).
1890. **Le Royer** (Alexandre), D^r ès sciences, 21, rue Tœpffer, à Genève (Suisse).
1881. **Léser** (Georges), Usine Girard, à Fontaine-sur-Saône (Rhône).
1891. **Lescène**, pharmacien, à Livarot (Calvados).
1875. **Lescour**, professeur à la Faculté de médecine de Lille, rue des Fleurs, à Lille (Nord).
1896. **Liagre** (Charles), à Boves (Somme).
1890. **Lidoff**, professeur à l'Institut technologique de Kharkoff (Russie).
1890. **Linebarger** (C.-E.), 2901 Calumit av., Chicago (Illinois), Etats-Unis.
1895. **Liotard**, pharmacien de 1^{re} classe, 2, rue de France, à Nice (Alpes-Maritimes).
1895. **Lobry de Bruyn** (D^r C.-A.), 2, Parkstr 151, à Amsterdam (Hollande).
1883. **Louguinine**, docteur honoraire, professeur de thermochimie à l'Université de Moscou (Russie).
1887. **Louise**, professeur à la Faculté des sciences de Caen (Calvados).
1884. **Loviton**, chimiste, Stradmann, 16, à Belfort (Territoire de Belfort).
1896. **Machado** (Virgilio), conseiller, professeur de chimie à l'Institut industriel et commercial, à Lisbonne (Portugal).
1896. **Machado** (Achilles), professeur de chimie à l'École polytechnique, à Lisbonne (Portugal).
1897. **Maegherman** (Albert-Eugène), 40, boulevard des Écoles, à Lens (Pas-de-Calais).
1898. **Maillard** (Louis), préparateur à la Faculté de médecine, place Carnot, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1885. **Malbos** (Aimé), à Bessèges (Gard).
1888. **Malbot** (H.), chargé de cours à l'École supérieure des sciences, 7, rue Saint-Augustin, à Alger (Algérie).

- Date
de
l'admission.
1877. **Mallet** (Dr J.-W.), University of Virginia, Albermarle Co., Virginia (États-Unis).
1885. **Manceau**, professeur au Collège d'Épernay (Marne).
1890. **Mansion** (A.), directeur de l'Usine Tancrede, 20, rue de la Haie-Coq, à Aubervilliers (Seine).
1895. **Marcourt** (Dr), médecin de la marine, à Diego Suarez (Madagascar).
1878. **Margottet**, recteur de l'Université de Lille (Nord).
1888. **Marquet**, ingénieur des mines, directeur de la soudière Solvay et Co, usine de Varangéville à Dombasle, par Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1876. **Marsault**, pharmacien, 42, rue Porte-Chartraine, à Blois (Loir-et-Cher).
1886. **Martinon**, 152, cours Lafayette, à Lyon (Rhône).
1889. **Masset**, pharmacien de 1^{re} classe, 78, Grande-Place, à Cambrai (Nord).
1894. **Massol**, professeur à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1882. **Masure** (Félix), pharmacien, 26, avenue Cartault, à Puteaux (Seine).
1887. **Meslans** (Maurice), professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, 9, rue Trouillet, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1891. **Meyerhoffer** (Dr W.), Wilmersdorf b. Berlin Uhlandstrasse, 39 (Allemagne).
- Michaud**, 89, avenue de la République, à Aubervilliers (Seine).
1892. **Michel** (Edmond), préparateur à l'Institut chimique, 9, rue Sigisbert-Adam, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Millery**, chimiste aux hauts fourneaux de Jarville, 33, rue du Montet, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Minguin**, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Nancy (Institut chimique) (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Moitessier** (Dr J.), professeur agrégé à la faculté de médecine, 3, boulevard Ledru-Rollin, à Montpellier (Hérault).
1899. **Moncour**, pharmacien, avenue Victor-Hugo, à Boulogne-sur-Seine.
1887. **Monnet**, Usine Gilliard, Monnet et Carlier, à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).
1897. **Montaland** (Louis), préparateur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1896. **Moreau**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon (Rhône).
1898. **Morel** (Albert), 15, rue Chazières (Croix-Rousse), à Lyon (Rhône).
1888. **Motte**, chimiste, à Dives-sur-Mer (Calvados).
1894. **Mourelo** (Jose Rodriguez), professeur assistant de chimie à l'École centrale des Arts-et-Métiers, 96, Calle de Serrano, à Madrid (Espagne).
1894. **Moureu**, pharmacien, à Biarritz (Basses-Pyrénées).
1890. **Mouy**, pharmacien de 1^{re} classe, à Senlis (Oise).
1897. **Müller** (J.-A.), Dr ès sciences, professeur, 6, rue Michelet, à Mustapha-Alger (Algérie).
1889. **Müller** (Paul), maître de conférences à la Faculté des sciences. Institut chimique de Nancy, 1, rue Granville (Meurthe-et-Moselle).

Date
de
l'admission.

1875. **Naudin**, Calle Isabel la Catholica, n° 6, Duplicada Santanda (Espagne).
 1873. **Nilson** (D^r L.-F.), professeur, à Albano, Stockholm (Suède).
 1883. **Ordonneau**, pharmacien, 15, rue Turner, à Cognac (Charente).
 1888. **Ossipoff** (Iwan), au laboratoire de chimie de l'Université, à Karkow (Russie).
 1897. **Padova** (Robert), 307, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
 1886. **Parmentier**, professeur à la Faculté des sciences de Clermont Ferrand (Puy-de-Dôme).
 1896. **Passy** (Jacques), 8, rue du Saut, à Grasse (Alpes-Maritimes).
 1892. **Paul**, professeur au Lycée d'Alais (Gard).
 1892. **Pannesco**, 41, rue Printemps, Cracova (Roumanie).
 1896. **Payez**, pharmacien, à Guayaquil (République de l'Équateur).
 1896. **Pechmann** (H. von), professeur de chimie organique à l'Université de Tubingen, Wurtemberg, Wilhelmstrasse, 9 (Allemagne).
 1889. **Perré** (A.) et fils, stéariniers, à Elbeuf (Seine-Inférieure).
 1893. **Perrier** (Gustave), chef des Travaux chimiques à la Faculté des sciences et à l'École de médecine de Caen (Calvados).
 1880. **Perrussel** (Michel), chez MM. Gilliard, Monnet et Carlier, à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).
 1887. **Petit** (P.), professeur à la Faculté des sciences, 21, rue Baron-Louis, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1894. **Petri**, administrateur des mines de Bouxwiller (Basse-Alsace).
 1890. **Pictet** (Amé), 2, Terrasse Saint-Victor, à Genève (Suisse).
 1889. **Pillot** (Arthur), professeur au lycée de Charleville (Ardennes).
 1889. **Pilon frères et Buffet**, manufacturiers, à Chantenay-sur-Loire (Loire-Inférieure).
 1897. **Piollet** (Gaston), étudiant à l'Institut chimique, 4, rue de la Pépinière, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1896. **Platt** (Charles), professeur de chimie et de toxicologie au Collège médical Hahnemann, à Philadelphie (États-Unis).
Plimpton (R.-T.), 23, Landowne Road, S. W. London (Angleterre).
 1894. **Pompeô de Amaral** (Abelardo), 7, rua du D^r Costa Aguiar Cam-pinas, à Saint-Paulo (Brésil).
 1894. **Porcher**, professeur de physique et de chimie à l'École vétérinaire de Lyon (Rhône).
 1891. **Potylitzine**, professeur à l'Institut agronomique et forestière, Novo Alexandria, gouvernement Lublin (Russie).
 1892. **Prevost**, pharmacien à Gaillon (Eure).
 1895. **Pury** (Hermann de), professeur à Neufchâtel, Suisse.
 1886. **Quantin**, directeur de la Station agronomique, 50, rue d'Illiers, à Orléans (Loiret).
 1886. **Quessaud** (J.), 86, Grande-Rue, à Nogent-sur-Marne (Seine).
 1886. **Raoult**, membre correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 2, rue des Alpes, Grenoble (Isère).
 1872. **Reboul** (E.), doyen de la Faculté des sciences, 39, allée de Meilhan, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
 1884. **Reccour**, doyen à la Faculté des sciences, directeur de la Station agronomique de la Côte-d'Or, 12, rue Pelletier-de-Chambure, à Dijon (Côte-d'Or).

Date
de
l'admission.

1897. **Renaud** (G.), pharmacien, à Claye-Souilly (Seine-et-Marne).
 1878. **Reverdin** (Fr.), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
 1889. **Roy Pailhade** (de), 18, rue St-Jacques, à Toulouse (Haute-Garonne).
 1888. **Reychler** (Dr Albert), chef des travaux chimiques à l'Université de Bruxelles (Belgique).
 1897. **Ribière**, pharmacien de 1^{re} classe, préparateur à la Faculté de médecine de Bordeaux (Gironde).
 1883. **Ricciardi** (Leonardo), professeur de chimie et directeur de l'Institut royal technique, à Girgente (Sicile).
 1878. **Richard** (J.-Auguste), Directeur de la Société céramique 52, Corso Venezia, à Milan (Italie).
 1892. **Richard** (Camille), préparateur de chimie à l'Institut chimique de Nancy, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1892. **Riché**, à Lisores, par Lyons-la-Forêt (Eure).
 1890. **Rietsch**, professeur de chimie à l'École de médecine, 13, rue de la Liberté, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
 1890. **Rindell** (Arthur), professeur de chimie à l'Institut agronomique, à Mustiala (Finlande).
 1895. **Robin** (Pierre), rue du Centre, à Digoin (Saône-et-Loire).
 1897. **Roca**, ingénieur civil à Castelnaudary (Aude).
 1896. **Rocha** (Joao), préparateur de chimie à l'Institut industriel, à Lisbonne (Portugal).
 1887. **RocheFontaine** (Olivier-Hector de), 10, rue Saint Pierre, à Lyon (Rhône).
 1882. **Rocques** (Xavier), expert-chimiste, 11, avenue de Laumière, à Paris.
 1888. **Rogier**, pharmacien, à Chauny (Aisne).
 1893. **Rojas** (Elias Jimenez), professeur de chimie, Apartado, n° 335, à San José, Costa Rica (Amérique centrale).
 1894. **Romburgh** (van), directeur du Laboratoire de chimie de l'État, à Fji-Ken-Meuh, près Buitenzong (Ile de Java).
 1895. **Rosenstiehl** (Aug.), 61, route de Saint-Leu, à Enghien (Seine-et-Oise).
 1894. **Rossel**, professeur de chimie à l'Université de Berne (Suisse).
 1881. **Roussel** (Emile), rue de l'Epeule, 144, à Roubaix (Nord).
 1885. **Rousset** (L.), préparateur à la Faculté des sciences, à Lyon (Rhône).
 1883. **Roux** (Léon), professeur à la Faculté des sciences de Poitiers (Vienne).
 1889. **Rouyer**, préparateur de chimie à la Faculté des sciences, 15, rue Montesquieu, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1884. **Santos** (Ferreira dos), professeur à la Faculté de médecine, 84, rua dos Laranjeiras, à Rio-Janeiro (Brésil).
 1874. **Scheurer** (André), au Logelbach, près Colmar (Alsace).
 1890. **Schlagdenhauffen**, professeur à l'École de pharmacie, 33, faubourg des Trois-Maisons, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1897. **Schmidt**, Pinole Contra Costa (Californie).
 1877. **Schön** (C.), chimiste, 1, rue du Fossé, à Mulhouse (Alsace).
 1880. **Schulten** (de), à Helsingfors (Finlande).

Date
de
l'admission.

1896. **Secrétant** (Honoré), préparateur de chimie à la Faculté des sciences de Besançon (Doubs).
1896. **Seiça** (Vicente Jose de), pharmacien en chef des hôpitaux, à Coimbre (Portugal).
1896. **Seigneuret** (Louis), 67, rue Sollier, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1891. **Senderens** (J.-B.), professeur à l'Institut catholique, 31, rue Fondevie, à Toulouse (Haute-Garonne).
1867. **Sestini** (Fausto), professeur à l'Université de Pise (Italie).
1892. **Seyewetz** (A), chef des Travaux à l'École de Chimie Industrielle de Lyon (Rhône).
1884. **Silva** (Antonio Joaquim Ferreira da), professeur à l'École polytechnique de Porto, rua da Santa Catharina (Portugal).
1895. **Silva** (Luiz Rebello da), professeur de chimie à l'Institut agronomique de Lisbonne (Portugal).
1895. **Silva** (Wenceslau da), au Laboratoire de l'École polytechnique, à Porto (Portugal).
1893. **Silverio** (Nicasio), professeur à l'Université de la Havane (Cuba).
1880. **Simon** (Eugène), pharmacien de 1^{re} classe, faubourg de France, à Belfort (Haut-Rhin).
1863. **Sirand**, pharmacien, 4, rue Vicat, à Grenoble (Isère).
1891. **Sisley** (Paul), chimiste-coloriste à l'usine Renard-Villet et Bunand, 48, cours Morand, à Lyon (Rhône).
1890. **Soishault**, pharmacien de 1^{re} classe, à Lannion (Côtes-du-Nord).
1897. **Soulard**, licencié ès sciences, pharmacien à l'hôpital Saint-André, à Bordeaux (Gironde).
1895. **Sousa Gómès** (D^r), professeur de chimie à l'Université de Coimbre (Portugal).
1883. **Spring** (Walthère), 32, rue Beckmann, à Liège (Belgique).
1896. **Steiner** (Arnold), directeur de la fabrique de matières colorantes Sandoz et C^{ie}, à Bâle (Suisse).
1893. **Stokes** (Henri-N.), professeur à l'Université à Washington (D. C. (États-Unis)).
1897. **Stoklasa**, professeur de chimie à l'École polytechnique tchèque, à Prague (Autriche).
1887. **Storck** (Fritz), chimiste, Stefan Felmayer et Söhne, Stuhlweissenburg (Autriche-Hongrie).
1888. **Taillandier**, Porte de Sannois, à Argenteuil (Seine-et-Oise).
1897. **Tailleur**, ancien professeur à l'École de médecine de Besançon, à Fontainebleau (Seine-et-Marne).
1891. **Taffe** (Henri), chimiste de l'octroi, à Nice (Alpes-Maritimes).
1897. **Tapia** (Francesco J.), professeur à la Faculté de médecine de Bogota (Colombie).
1897. **Teploff** (N.), colonel du Génie impérial russe, 15, rue Wladimirskaïa, à Saint-Petersbourg (Russie).
1876. **Theye** (D^r Carlos), ingénieur, apartado n° 710, à la Havane (île de Cuba).
1896. **Thomas-Mamert**, professeur à l'Université de Fribourg (Suisse).
1881. **Tiemann** (D^r Ferd.), professeur à l'Université, Bendlerstrasse, 18, Berlin W. (Allemagne).

Date
de
l'admission.

1891. **Timofejew** (Dr Wladimir), professeur à l'Université de Kharkow (Russie).
1868. **Tollens** (Bernh.), professeur à l'Université de Göttingen (Allemagne).
1888. **Tournayre**, ingénieur à l'usine de la soudière Solvay et C^{ie}, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1896. **Tranquille** (Michel), ingénieur des Ponts et Chaussées, à Aix (Bouches-du-Rhône).
1894. **Vaillant** (Victor), à la Faculté des sciences, 273, rue Nationale, à Lille (Nord).
1895. **Van de Velde** (A.), assistant à l'Université, 24, rue du Chantier, à Gand (Belgique).
1892. **Varenne**, 58, rue de Paris, à Pantin (Seine).
1885. **Vaudin** (Lucien), pharmacien, à Fécamp (Seine-Inférieure).
1890. **Velten**, 32, rue Bernard-des-Bois, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1890. **Vézes** (Maurice), maître de conférences à la Faculté des sciences, 15, rue Saubat, à Bordeaux (Gironde).
1895. **Vielle**, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, à Dax (Landes).
1888. **Ville** (Jules), professeur à la Faculté de médecine de Montpellier (Hérault).
1835. **Vincent** (René), 25, rue Sigisbert-Adam, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1896. **Vincent** (E.), prof. à la Faculté de médecine, à Dijon (Côte-d'Or).
1895. **Violette** (C.), Doyen honoraire de la Faculté des sciences de Lille, 43, rue Paton, à Lille (Nord).
1898. **Vittenet**, 114, rue de Créqui, à Lyon (Rhône).
1887. **Vivier**, à Melun (Seine-et-Marne).
1893. **Wahl** (André), chimiste à la Clayton Anilino C^{ie}, à Clayton-Manchester (Angleterre).
1878. **Wassermann** (M.), 17, rue Phalsbourg, Paris.
1894. **Weinberg** (G.), Ingénieur-chimiste de la C^{ie} des forges et aciéries de Donetz, à Droujkowka, gouvernement d'Ékaterinoslaw (Russie).
1895. **Weisberg** (J.), ingénieur chimiste, principal de la Société anonyme des Sucreries Henri Say, 26, boulevard Jacquard, à Calais (Pas-de-Calais).
1894. **Welt** (M^{lle} Ida), 14, rue du Mont-Blanc, à Genève (Suisse).
1896. **Wenge** (Dr Walter), Wilmerdorff Pflazbargerstrasse, 1, à Berlin (Allemagne).
1888. **Werner** (Eugène), professeur à l'Université de Tomsk (Sibérie).
1892. **Werner** (A.), professeur à l'Université de Zurich (Suisse).
1895. **Westerbaan Muurling** (F.), à Krimpen-sur-Ysel (Hollande).
1896. **Whitney** (Dr W. R.), Mass. Institute of technology, Boston mass. (États-Unis).
1877. **Wilde** (P. de), professeur à l'École royale militaire, 82, rue Mercelis, à Bruxelles (Belgique).
1895. **Willemain** (Albert), préparateur à l'Institut chimique, 44, rue Sellier à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

Date
de
l'admission.

1883. **Winssinger** (Camille), ingénieur des mines, 64, rue Hôtel-des-Monnaies, Saint-Gilles, Bruxelles (Belgique).
1873. **Witthaus**, professor of chemistry and physics, 410, East, 26th Street, à New-York (États-Unis).
1883. **Zaboudski** (Grégoire G.), colonel d'artillerie, professeur à l'Académie d'artillerie, à Saint-Pétersbourg (Russie).
1886. **Zalocostas**, 15, rue d'Adrien, à Athènes (Grèce).
1884. **Zarifopol**, licencié ès sciences, à Roman (Roumanie).
1896. **Zorn**, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Besançon (Doubs).
1892. **Zlotesco** (Nicolas N.), 90, Strada Isvor, à Bucarest (Roumanie).
-

MM. les membres sont instamment priés de donner connaissance au secrétaire général des changements survenus dans les adresses.



Héliog. Dujardin

Imp. Ch. Wittman

AIMÉ GIRARD
Membre de l'Institut
1830-1898



AIMÉ GIRARD
Membre de l'Institut
1830-1895

NOTICE
SUR LA VIE ET LES TRAVAUX
DE
AIMÉ GIRARD
PAR
M. L. LINDET

La Société chimique a perdu, dans la personne d'Aimé Girard, celui qui fut son premier Président.

Dans une salle de café de la cour du Commerce, Arnaudon, Colinet et Ubaldini avaient, le 4 juin 1857, consacré l'intimité de leurs relations scientifiques, et justifié le but de leurs fréquentes réunions, en fondant la Société chimique de Paris. Nantie de ce titre, la jeune Société recruta des adhérents, et ce furent naturellement les jeunes qui répondirent à son appel : Wurtz, M. Berthelot, M. Friedel, Aimé Girard, Cloez, Barreswill, etc. Les réunions au café de la Cour du Commerce devenaient nombreuses, la Société grandissait; il lui fallait une organisation; on voulut un président, et Aimé Girard, que ses travaux avaient déjà fait connaître, fut, vers le milieu de l'année 1858, appelé à diriger les premiers débats; MM. Friedel et Riche étaient vice-présidents; il y avait secrétaire, vice-secrétaires, trésoriers, etc.... Cette solennité apparente n'enlevait rien de l'intimité et de la bonne humeur dont ceux qui assistèrent aux premières séances se rappellent encore. C'étaient des réunions d'amis et plus d'une discussion scientifique s'est évanouie dans la fumée d'une cigarette ou dans la mousse d'un verre de bière.

La présidence d'Aimé Girard sut attirer à la Société de nombreux adhérents, et si l'on consulte les premiers procès-verbaux on est étonné de voir que, du 3 novembre au 28 décembre 1858, la Société

reçut cinquante membres nouveaux : Beilsten, Decaux, Vée, Anthelme, Boutmy, Delaire, de Sénarmont, Guignet, Leblanc, Bouis, Cahours, Caventhou, Orfila, Pasteur, Sainte-Claire Deville, Verdeil, Grandeau, Hardy, Jules Regnauld, Troost, Terreil, etc. Fière de ses succès, la Société prit son essor ; elle voulut ne plus « rester une simple Société de jeunes gens », elle voulut « modifier l'esprit dont elle était animée en agrandissant le cercle de son activité scientifique ». Elle demanda un roi, et sur la proposition même d'Aimé Girard, elle nomma par acclamation, dans la séance du 28 décembre 1858, Dumas, membre et président de la Société chimique de Paris ; Pasteur et Cahours étaient vice-présidents, Wurtz secrétaire, Aimé Girard et Le Blanc, secrétaires-adjoints, Cloez, trésorier ; on élaborait de nouveaux statuts, on conféra aux membres des diplômes parafés ; la Société devint Académie.

Cette évolution, dont la présidence d'Aimé Girard a été le début, a été plus féconde que certains esprits, ennemis du mandarinat, pourraient le croire. La Société a grandi, elle tient sa place dans l'Etat, à côté des grandes sociétés savantes ; elle a acquis l'estime des savants étrangers.

Cette évolution était d'ailleurs fatale ; elle a lieu dans toutes les sociétés où l'on compte des hommes de mérite ; les jeunes prennent de l'âge et finissent par s'imposer quand on ne les impose pas, et la société se réveille un beau jour avec une auréole qu'elle n'avait pas ambitionnée. N'est-ce pas parmi les savants qui se réunissaient chez le P. Mersenne et chez le maître des requêtes de Montmort que Colbert choisit ceux qui devaient créer l'Académie des Sciences ?

Aimé Girard a donc, le premier, fait tourner au nord et il endosse en partie la responsabilité de la nouvelle direction. Que ceux qui l'en critiquent se demandent ce que serait devenue la Société chimique, quels services elle aurait rendus à la science, à l'industrie si elle était restée au café de la cour du Commerce.

I

André Girard, issu d'une vieille famille bourguignonne, fils d'un notaire de Chalon-sur-Saône, acheta lui-même une charge de notaire à Paris, épousa une Franc-Comtoise, M^{lle} Bouillier, qui lui donna, le 22 décembre 1830, un fils, Claude-Aimé Girard.

La science était peu vulgarisée à cette époque, et André Girard s'entendait mal à guider son fils vers les sciences, dont il ne devinait guère l'application. Mais, apportant au service du travail un

esprit méthodique et méticuleux, il sut inculquer à son fils les qualités d'exactitude et de précision que nous lui avons connues. « *Semper notare*, » disait Aimé Girard aux jeunes gens qui venaient de faire une observation, d'obtenir un résultat d'analyses.

Après avoir fait de solides études au lycée Louis-le-Grand, et pris ses grades universitaires, il se présenta à la limite d'âge et dans de mauvaises conditions de santé à l'École polytechnique. Son échec lui fut sensible ; que les déshérités des examens se consolent, il vaut autant mourir membre de l'Institut que général d'artillerie !

André Girard était assez embarrassé de la direction qu'il allait donner à son fils, quand un ami de la famille, M. Pichon, esprit ouvert à la science, grand admirateur et ami de Pelouze, conseilla de « faire d'Aimé un chimiste » et proposa de le présenter à Pelouze qui l'admettrait à son laboratoire. « Il faut, écrivait-il à André Girard, qu'il fasse du dessin linéaire, en écoutant les cours du Conservatoire, et avec cela qu'il suive les cours de physique et de chimie que M. Pelouze lui indiquera, un bon cours, fait à fond, de mécanique, de métallurgie, de géologie et de minéralogie ; Aimé sera dans deux ans, s'il travaille sérieusement, un ingénieur chimiste auquel on n'aura rien à apprendre. Que fera-t-il, avec cela, m'avez-vous dit ? Il pourra entrer comme chimiste dans l'usine de M. Kuhlmann. »

C'est devant cette assurance qu'Aimé Girard, en octobre 1850, débuta dans la carrière scientifique, comme il se plaisait à le raconter, en limant des bouchons au laboratoire de Pelouze.

Ce laboratoire était situé 26, rue Dauphine, et avait remplacé le laboratoire de la rue Guénégaud qu'illustrèrent Barreswill, Margueritte, Reiset, Glénard, Bondault, Cottereau, Mathieu-Plessis. Pelouze, qui avait la préoccupation de l'enseignement par la manipulation, l'avait installé à ses frais, et y admettait les jeunes et toutants qui se destinaient à entrer dans l'industrie, comme ceux, par exemple, déjà instruits, poursuivaient des recherches originales. Alvaro-Reynoso, Claude Bernard, Vée, de Luca, M. Berthelot y avaient commencé leurs premiers travaux. Barreswill dirigeait le laboratoire au moment où Aimé Girard commença ses études ; Pelletier, puis Moreau, le remplacèrent, et au départ de ce dernier (1854), ce fut à Aimé Girard que Pelouze confia la direction des vingt-cinq jeunes gens qui travaillaient rue Dauphine.

Les fonctions qu'il ne quitta qu'en septembre 1857, au moment où Pelouze dut abandonner son entreprise devant les exigences de son propriétaire, cadraient bien avec ses aptitudes et ses goûts : il

y trouvait l'occasion d'apprendre et de professer. « Il me fallait, disait-il, me tenir toujours prêt à répondre à l'un, quelle est la température d'ébullition de la benzine; à l'autre, quel procédé il convient d'employer pour séparer le fer du manganèse. » Cette vie au milieu de tout un monde de jeunes manipulateurs convenait à sa gaieté naturelle, à son entrain au travail; ces qualités, il les avait jusqu'à ces dernières années, et ceux qui l'ont connu au laboratoire des Arts-et-Métiers ou à la ferme de Joinville se rappellent que, devant la besogne matérielle du laboratoire que des recherches scientifiques comportent, il était plus ardent que le plus jeune de ses préparateurs. Le temps passé au laboratoire devait être, pour lui, consacré à l'exécution des plans élaborés dans le cabinet. L'attention que l'on y devait prêter n'excluait pas quelques paroles de gaieté. Aussi, tandis qu'il aimait à s'isoler dans son cabinet, se trouvait-il dépaycé quand, au moment des vacances, le laboratoire était désert, et ne reprenait-il son entrain que lorsqu'il sentait la vie renaître autour de lui.

Ce besoin d'être entouré, ce désir d'aider de ses conseils ceux qui travaillaient à ses côtés, tout cela semble avoir été pris à l'école de Pelouze. J'ai retrouvé, dans les papiers d'Aimé Girard, une notice sur la vie de Pelouze qu'il adressait à Dumas, appelé à faire à l'Institut l'éloge de ce savant. Ceux qui ont été les élèves d'Aimé Girard ne sauront distinguer si les quelques lignes que je cite de cette notice se rapportent à Pelouze ou à lui : « Il quittait fréquemment la pièce qui lui servait de laboratoire particulier et faisait la ronde du laboratoire commun, interrogeant et conseillant un à un chacun de ses élèves... C'était sa joie d'échapper aux affaires pour venir humer l'air du laboratoire. Les remarques qu'il nous adressait se gravaient dans la tête avec une netteté ineffaçable; des anecdotes, des bons mots qu'il répétait volontiers, étaient pour nous autant de moyens mnémotechniques. Près des analystes, il était d'une sévérité extrême; un filtre mal fait, un verre mal-propre attiraient au négligent une observation souvent narquoise, mais faite toujours avec bonhomie et avec intérêt. Si dans le résultat qu'on lui annonçait il apercevait une niaiserie, s'il s'agissait d'une réaction obscure, il devenait moqueur et nous n'avions pas besoin d'un long discours pour savoir qu'il fallait changer de route; mais en face d'une réaction élégante et précise, en face d'un produit bien cristallisé, sa figure s'illuminait, et il allait disant : « Voyez ce qu'un tel vient de faire. »

Semblable analogie entre la tenue du maître et celle de l'élève dans leur laboratoire ne saurait être méconnue. Il semble qu'Aimé

Girard vient de faire son propre éloge, tant il est vrai qu'on admire chez ceux qu'on aime les qualités qu'on leur ambitionne ou qu'instinctivement on leur a prises.

Les premiers travaux d'Aimé Girard sortirent du laboratoire de Pelouze; l'élève s'acquittait vis-à-vis de son maître. Il n'avait pas vingt-deux ans quand il faisait paraître sa première note sur les combinaisons que le sesquioxyle d'uranium forme avec l'acide sulfureux et avec l'acide pyrophosphorique; puis la seconde, relative à la préparation d'arsénites sesquibasiques de nickel, de cobalt et d'argent, au moyen des sels ammoniacaux; ce travail le conduisit, une année plus tard, à la découverte d'un arsénite d'argent ammoniacal.

Aimé Girard fit, la même année, en 1853, une découverte d'un ordre plus élevé, qui devait attirer sur lui l'attention des hommes de science; en réduisant l'acide picrique par le sulfhydrate d'ammoniaque, il obtint le dinitramidophénol $C^6H^2(AzO^2)^2AzH^2OH$, qu'il nomma acide picramique, et que Wœhler, qui l'obtint en présence du protochlorure de fer, désigna sous le nom d'acide nitro-hématique. Aimé Girard démontra, en 1856, l'identité des deux acides.

En 1856 également, Aimé Girard tenta d'obtenir une matière organique ternaire en faisant agir l'hydrogène naissant sur le sulfure de carbone. Il aboutit à la production du trisulfométhylène $C^3H^6S^3$, et comme conséquence à celle du trioxyméthylène $C^3H^6O^3$, de Bouttlerow (triméthanal). Plus tard, en 1870, il publia les combinaisons que le trisulfométhylène forme avec le bichlorure de mercure et le nitrate d'argent.

Jusque-là les préoccupations scientifiques d'Aimé Girard s'étaient confinées dans le domaine de la chimie pure. L'Exposition de 1855 lui fit lever les yeux vers l'industrie; chargé par un journal (le *Globe industriel et artistique*) de rendre compte du développement pris par les arts chimiques, céramique, verrerie, photographie, produits chimiques, il s'assimila avec une prodigieuse facilité des questions nouvelles pour lui et présenta aux lecteurs, avec une témérité que seule la jeunesse donne, un tableau exact de l'industrie chimique en 1855, qu'il a reproduit dans un livre, très rare aujourd'hui.

En outre, et dès 1852 jusqu'à 1857, Aimé Girard fit, dans le journal *la Patrie*, les comptes rendus de la Société d'encouragement à l'Industrie nationale.

J'ai cité ces deux faits parce que je considère qu'ils n'ont pas été

étrangers à l'orientation industrielle qu'Aimé Girard a, dès cette époque, donné à ses travaux.

La première trace scientifique de cette orientation apparaît avec la publication de recherches faites en commun, de 1855 à 1864, avec son ami M. Davanne, sur la photographie. Aimé Girard avait compris quels services la science, l'art et l'agrément allaient pouvoir demander à cet art nouveau. Toutes les opérations, alors si délicates, du salage, de la sensibilisation, du fixage, du virage, furent étudiées scientifiquement par les deux collaborateurs; les causes d'insuccès si fréquentes furent expliquées, et purent dès lors être évitées; le photographie fut en outre mis à même de revivifier les épreuves altérées, il apprit à récupérer l'argent et l'or de ses résidus.

L'habileté qu'Aimé Girard avait acquise dans l'art photographique lui valut la mission d'aller en 1860, avec le capitaine Laussedat, aujourd'hui membre de l'Institut, faire l'observation chronophotographique de la fameuse éclipse solaire du 18 juillet.

Préoccupé par d'autres travaux, et je puis le dire, attristé de voir que ses recherches n'avaient pas été appréciées du monde savant, il se contenta de suivre les progrès réalisés chaque jour en photographie et renonça à les provoquer. Il n'abandonna pas cependant l'art de sa jeunesse, et plus tard, quand il eut besoin de montrer à ses auditeurs des coupes de végétaux, des amidons, des fibres, des levures, des mycodermes, ou d'autres organismes, il eut recours à la photographie microscopique, et à la projection de l'épreuve obtenue. L'appareil imaginé par Aimé Girard a servi de modèle à ceux que l'on construit aujourd'hui.

II

Quand le laboratoire de Pelouze fut fermé, Aimé Girard entra au laboratoire de Dumas, à la Sorbonne, qu'il quitta six mois après pour prendre les fonctions de conservateur des collections de chimie et de minéralogie à l'Ecole polytechnique (5 mars 1858), en remplacement de Munier.

C'est à ce titre qu'il fut appelé à s'occuper des manipulations des élèves; il retrouvait dans ce travail en commun les joies qu'il avait connues au laboratoire de Pelouze. Il s'acquitta d'une façon si remarquable de ses fonctions, et sut si bien attirer la sympathie de ses chefs que, le 17 avril 1862, il fut nommé répétiteur supplémentaire, et le 18 juin 1864, répétiteur adjoint du cours de chimie, professé par Regnault.

D'autre part, le Dr Gervais (de Caen), qui dirigeait avec une haute autorité l'Ecole supérieure du commerce, créa à cette école un cours de chimie et le confia à Aimé Girard. L'Ecole supérieure du commerce qui, à cette époque, constituait, entre les mains de la famille de Blanqui, une entreprise privée, traversait une période de grande prospérité.

A la mort de Gervais (1867), la suppression de l'Ecole fut presque décidée; Aimé Girard, craignant de voir l'œuvre de celui qu'il affectionnait disparaître, accepta les fonctions de directeur intérimaire, et deux ans plus tard il obtint de la Chambre de commerce de Paris qu'elle prit la direction effective de cette Ecole.

Aimé Girard avait conservé le meilleur souvenir de son passage à l'Ecole du commerce. Son cours de chimie générale et d'analyse chimique, qu'il soignait dans ses moindres détails, lui avait donné l'occasion si recherchée de professer. La direction qu'il avait acceptée dans des circonstances particulièrement délicates, cette négociation qu'il avait habilement conduite, l'avaient mis aux prises avec les difficultés des affaires et lui avait permis de regarder de plus près l'humanité. Enfin, il avait trouvé en Gervais (de Caen) un maître et un guide. D'une volonté qui ne connaissait pas d'obstacles, d'une tenue austère, Gervais (de Caen) sut exercer sur Aimé Girard une réelle impression, dont celui-ci ne chercha jamais à secouer le souvenir et à laquelle, au contraire, il attribuait en partie l'évolution de son caractère.

A la même époque, il rencontra Foucault, et celui-ci ne contribua pas moins que Gervais (de Caen) à préparer Aimé Girard aux luttes de la vie. Foucault avait apprécié les articles d'Aimé Girard dans *la Patrie* et n'avait pas hésité à lui demander de le suppléer au *Journal des Débats* dans la chronique scientifique. Mais Foucault n'abandonnait pas pour cela le journal et exigeait un contrôle incessant; il se montrait, pour le fond comme pour la forme, un juge sévère mais paternel, critiquant que dans un même article où Aimé Girard parlait à la fois de Ch. Sainte-Claire Deville et de Pasteur il donnât « plus d'importance aux éternuements du Vésuve qu'aux théories du bon vinaigre », proposait de substituer un adjectif à un autre, préférait telle tournure de phrase à telle autre. « Vous êtes satisfait de cette phrase, disait Foucault? Eh bien, effacez-la, c'est quelle est mauvaise. » Quelquefois Foucault se fâchait, trouvait l'article « impossible » et se montrait « bien affecté ». Mais d'autres fois, sa satisfaction éclatait. « Qui a fait cet article? écrivait-il à Aimé Girard; quel qu'il soit, je le déclare rédacteur au *Journal des Débats*. »

Aimé Girard reconnaissait que cette rigueur lui avait été profitable, elle lui avait appris à être sévère vis-à-vis de son style et que de fois l'ai-je entendu dire, à lui-même ou à d'autres : « Foucault ne m'aurait pas laissé passer ça ! » C'est là d'ailleurs une preuve de haute intelligence que de se laisser convaincre par les conseils de ceux qui vous veulent du bien. « Si je fais, disait Aimé Girard, une observation à un imbécile, il se froisse, s'en va et j'en suis débarrassé ; si c'est un homme intelligent, il m'écoute et m'en sera plus tard reconnaissant. »

Les nouvelles fonctions qu'il venait d'accepter, tant à l'Ecole polytechnique qu'à l'Ecole supérieure du commerce, ne sollicitaient guère Aimé Girard à abandonner les recherches de chimie pure, et en effet ce fut dans le laboratoire de l'Ecole polytechnique qu'il réalisa les remarquables travaux de chimie organique qui lui valurent, en 1874, le prix Jecker.

Après avoir, avec Cloez, signalé la présence du chlore et du soufre dans le caoutchouc naturel de Para, de Java, etc... (1860); avoir indiqué un procédé pour doser l'acide phosphorique dans les phosphates chargés de fer et d'alumine, procédé auquel la pratique des laboratoires a substitué depuis le procédé au citrate d'ammoniaque (1862); avoir étudié la nature des dépôts formés dans les chaudières d'évaporation du vesou de la canne; avoir étudié la solubilité dans l'alcool des sulfates alcalins et alcalino-terreux (1864), il découvrit dans la sève des laits du caoutchouc du Gabon, appelé *N'Dambo*, un principe sucré nouveau, cristallisable, inactif à la lumière polarisée, fusible à 205°, volatil, auquel il a donné la formule $C^6H^{12}O^6 + 3H^2O$; il montra, en le traitant par l'acide iodhydrique, qu'il renferme un groupe méthyle [on admet aujourd'hui qu'il en renferme deux : $C^6H^{10}O^4(O.CH^3)_2$] et qu'il fournit un sucre $C^6H^{12}O^6$, qu'Aimé Girard a appelé le *dambose* et que M. Maquenne a récemment identifié avec l'inosite inactive. Plus tard, en 1871, Aimé Girard rencontrait, dans le caoutchouc de Bornéo, l'éther monométhylé de cette même inosite (Bornéo-dambose) $C^6H^{11}O^5.OCH^3$, qu'il a appelé *bornésite*; puis en 1874, dans le caoutchouc de Madagascar, l'éther monométhylé de l'inosite active ou β -inosite (Matézo-dambose) auquel il a donné le nom de *matézite*.

En 1869, il obtint, dans l'oxydation du pyrogallol par le permanganate de potasse, une matière rouge, qui se sublime vers 200° en aiguilles brillantes et à laquelle il a donné le nom de *purpurogalline*.

Aimé Girard n'abandonna pas toutefois la chimie appliquée vers laquelle il avait, dès le début de sa carrière, tourné ses regards.

Les relations affectueuses qui s'étaient établies entre Barreswill et lui ne pouvaient qu'accentuer cette tendance, et en 1855, les deux amis décidèrent de publier un dictionnaire de chimie industrielle. Ils surent grouper autour d'eux des collaborateurs tels que Berthelot, de Lucas, Liébig, Riche, Balard, Bouilhet, Davanne, Devaux, Dubrunfaut, Girardin, Hervé-Mangon, Poggiale, Sainte-Claire Deville, Troost, Salvétat, etc. Le dictionnaire ne fut terminé qu'en 1864; les noms que je viens de citer font l'éloge de l'ouvrage, et j'ajoute que la pondération entre les différents chapitres a été parfaitement observée par ceux qui avaient la direction de cette publication; mais la chimie industrielle a, depuis cette époque, subi tant de transformations que nombre d'articles ne sont intéressants aujourd'hui qu'au point de vue documentaire.

Diverses missions, qui lui furent confiées, devaient encore augmenter, chez Aimé Girard, le désir qu'il avait de se consacrer à la chimie industrielle. Membre du jury de l'Exposition de Londres (1862), de l'Exposition internationale de Porto (1865), de l'Exposition universelle de Paris (1867), de l'Exposition d'Amsterdam (1869), il rapporta de chacune de ces expositions des connaissances nouvelles, et surtout cette conviction que la science s'ennoblit au lieu de s'abaisser, en s'attaquant aux problèmes industriels et agricoles; car elle acquiert l'estime et la reconnaissance de ceux qu'elle enrichit.

III

En 1871 commence la dernière et la plus belle période de la vie d'Aimé Girard; au lendemain du siège de Paris, après avoir vaillamment rempli son devoir comme inspecteur en chef du service des torpilles et bougies, il allait reprendre ses fonctions à l'École polytechnique quand Payen mourut. La chaire de chimie industrielle, au Conservatoire des arts et métiers, devenait vacante. L'ambition d'Aimé Girard allait être satisfaite. De longue date il avait su se ménager des attaches et des amitiés dans l'industrie; il sentait que, plus que tout autre, il pourrait faire profiter le grand public de ce qu'il avait appris. Il aimait professer; il allait avoir un laboratoire où il pourrait faire pour les jeunes gens ce que Pelouze avait fait pour lui. Aucune chaire ne pouvait mieux convenir à ses connaissances et à son talent. Le conseil des professeurs le comprit et le préféra à ses concurrents, parmi lesquels cependant figurait un des savants les plus estimés, et Aimé Girard fut nommé, le 5 septembre 1871, professeur au Conservatoire des arts et métiers.

En 1876, la compétence d'Aimé Girard dans toutes les questions industrielles s'imposait et, quand le ministre de l'Agriculture, M. Teisserenc de Bort, réorganisa à Paris, l'Institut national agronomique de Versailles, il pria Aimé Girard d'y professer la technologie agricole (9 août 1876).

C'est donc dans ces deux chaires du Conservatoire des arts et métiers et de l'Institut national agronomique qu'il eut la satisfaction de professer, soignant sa parole comme il soignait son style, conservant même la tradition de la période oratoire qu'il admirait chez Dumas, préoccupé d'intéresser et d'instruire ses auditeurs en les tenant sous le charme de sa parole élégante; il fut un des professeurs les mieux appréciés. Mais ceux qui ne l'ont pas approché et qui se contentaient de jouir des résultats acquis, ne peuvent se douter des efforts que chaque leçon avait demandés pour sa préparation; ces phrases qui semblaient sortir sans efforts, ces démonstrations de faits ou d'appareils qui semblaient si simples à comprendre, ces aperçus sur la situation économique d'une industrie, découlant naturellement des considérations qui les avaient précédés, tout cela était étudié avec une minutie que seuls ceux qui n'ont pas été appelés à enseigner pourraient juger excessive. Rien n'était laissé au hasard; les expériences nombreuses, qui lui permettaient d'intéresser et de reposer ses auditeurs, étaient répétées d'avance, si simples qu'elles fussent. « Il faut, disait-il à ses préparateurs, s'assurer que les allumettes prennent et que la carafe coule. »

Mais ce qui me paraît le plus intéressant à signaler dans sa carrière de professeur, c'est sa préoccupation d'apporter à ses auditeurs des chiffres d'analyse, obtenus par lui, des théories reposant sur des expériences personnelles; car cette préoccupation a été l'instigatrice de ses travaux; et cela est si vrai, qu'on l'a vu, à partir de 1876, au moment où il abordait la chaire de l'Institut agronomique, donner une nouvelle orientation à ses recherches. Ce ne sont plus les marais salants, le papier, le caoutchouc, la bière qui le préoccupent exclusivement; ses recherches visent, malgré lui, l'industrie agricole et l'agriculture, et se portent sur les blés, les farines, les betteraves, les pommes de terre et les raisins.

Ce fut également la préoccupation de prendre continuellement contact avec l'industrie et l'agriculture qui lui fit accepter les fonctions de membres du jury, de rapporteur, de président des différentes expositions qui furent réalisées depuis 1871 (Londres, 1872; Vienne, 1873; Paris, 1878; Moscou, 1891; Paris, 1889 et 1900).

Mais sa compétence, son activité, son jugement en matière industrielle furent tels qu'il donna à tous ceux qui l'entourèrent plus qu'il ne reçut d'eux. Aussi toutes les sociétés, toutes les commissions officielles l'appelèrent à elles, le Comité consultatif des arts et manufactures (1877), le Comité des travaux historiques et scientifiques (1877), la Société nationale d'agriculture (1882), le Comité consultatif des stations agronomiques (1885), la Commission des valeurs en douane (1886), la Société d'encouragement à l'industrie nationale qui, en 1890, le nomma secrétaire perpétuel en remplacement de M. Péligot, le Conseil supérieur de l'agriculture (1893), etc.

Dans toutes ces sociétés, toutes ces commissions, il se donnait tout entier, faisant de fréquentes communications à la Société d'agriculture, de remarquables rapports au Comité consultatif, de volumineux comptes rendus aux Expositions, et son temps était si remarquablement organisé, sa puissance de travail était telle, que ses occupations multiples n'ont pas retenti sur la publication de ses recherches.

Ce furent tout d'abord des recherches provoquées par les observations qu'il était appelé à faire au cours de ses missions. En 1867, rapporteur de la classe de Céramique à l'Exposition universelle, il avait fait connaître deux procédés pratiques, l'un pour reconnaître la dureté de la couverte des faïences fines, l'autre pour en mesurer la porosité.

Déjà également, en 1865, quittant l'Exposition de Porto pour aller visiter les marais salants de Sétubal, il avait remarqué la singulière façon dont les sauniers travaillent ; ils n'évacuent jamais les eaux-mères magnésiennes, et cependant leurs sels sont très purs. Aimé Girard, en 1872, donna de cette méthode une explication élégante ; au fond du marais se trouve un feutre de conferves qui dialyse vers le sol les sels magnésiens. Il présenta cette remarque, encadrée dans une étude complète de l'industrie saunière au Portugal.

Rapporteur de la classe du Papier à l'Exposition de Londres (1872), il appela l'attention des fabricants sur les avantages que comporte l'addition, aux pâtes de chiffons, de la pâte de sparte et de la pâte de bois décreusée à la soude. Il signala les inconvénients que présente la charge des papiers en matières minérales ou en bois moulu. Il indiqua qu'il suffit, pour reconnaître la présence du bois moulu, de mouiller le papier avec de l'acide sulfurique. Il conseilla l'emploi du dynamomètre pour mesurer la résistance du papier.

Plus tard, en 1875, il étudia de plus près les différentes fibres qui entrent dans la confection du papier, définît les qualités qu'elles doivent offrir pour être *papetières* et montra les transformations que font subir aux fibres les différents engins de la fabrication.

C'est évidemment l'étude qu'il fit à ce moment des fibres végétales qui l'engagea à rechercher la cause de la friabilité du vieux linge, des vieilles cordes, etc. (1875-1879). Il vit que la cellulose, sous l'influence de certains réactifs, même faibles, fixe une molécule d'eau; se transforme en *hydrocellulose* et devient friable. L'*hydrocellulose*, comme la cellulose, forme une série de composés nitrés, d'autant plus solubles dans le mélange d'alcool et d'éther qu'ils sont moins explosifs. Le pyroxyle d'*hydrocellulose* peut être broyé, comprimé dans un tube et produire, à volume égal, des effets explosifs plus considérables que le pyroxyle ordinaire.

Rapporteur, à l'Exposition de Vienne (1873), de la classe de la Brasserie, il publia une remarquable étude sur la fabrication des bières basses, que nos brasseurs ne connaissaient guère en France à cette époque, malgré les travaux théoriques de Pasteur.

Voici maintenant un travail dont les premiers résultats étaient certainement destinés aux auditeurs du Conservatoire des arts et métiers. Avec son préparateur, H. Morin, il entreprit d'analyser les pyrites du Rhône (Chessy et Saint-Bel), du Gard (Saint-Julien, Saint-Florent, etc.), de l'Ardèche (Soyons), et de les comparer, non seulement sous le rapport de la teneur en soufre, mais aussi sous le rapport de la teneur en carbonate et en fluorure de calcium, en arsenic, etc., aux pyrites belges, norvégiennes, espagnoles etc. (1875).

Au moment où l'emploi du saccharimètre allait devenir la base de l'impôt et par conséquent des transactions commerciales (1875), Aimé Girard crut devoir, en collaboration avec M. de Luynes, déterminer, d'une façon plus rigoureuse qu'on ne l'avait fait jusque-là, le pouvoir rotatoire du saccharose et en déduire le *poids normal*, c'est-à-dire le poids de sucre qui, chimiquement pur, dissous dans 100 centimètres cubes, donne une rotation de 100° saccharimétrique. Les chiffres déterminés par ces savants ($\alpha_D = 67^{\circ}18'$, et poids normal = 16^{gr},49) ont été, en France, obligatoires depuis 1875. Mais la construction des saccharimètres s'est, dans ces dernières années singulièrement améliorée; aussi MM. Aimé Girard et de Luynes s'étaient-ils, l'année dernière, proposé de vérifier leurs chiffres de 1875. Le travail commencé en commun, vient d'être achevé par M. de Luynes.

L'étude optique qu'il avait faite du saccharose engagea Aimé

Girard à rechercher, en collaboration avec Laborde, si les sucres réducteurs contenus dans les mélasses exercent une influence sur l'observation saccharimétrique (1876). Aimé Girard montra, en outre, que le sucre réducteur formé au cours du raffinage provient de l'action de l'acide glucique sur le saccharose (1876). Enfin, il décrit un procédé de dosage des sucres réducteurs qui rend de grands services, principalement dans l'analyse des mélasses colorées, et qui consiste à recueillir l'oxydule de cuivre, déposé de la liqueur cupropotassique, et à le peser à l'état de cuivre réduit par l'hydrogène (1877).

Vers la même époque, Aimé Girard entreprit une étude sur la composition des laits de caoutchouc et sur leur coagulation; il vit que l'on peut, par un barattage et en chauffant légèrement le liquide, amener la soudure des globules; mais les difficultés qu'il a eues à se procurer des laits non coagulés ont retardé la publication de ces résultats dont l'auteur de cette notice vient de rendre compte à la Société.

La chaire de l'Institut agronomique avait, comme celle du Conservatoire, ses exigences; Aimé Girard s'aperçut bien vite que les documents sur lesquels il était obligé d'établir son cours présentaient bien des lacunes, et ses travaux furent dirigés dès lors vers l'industrie agricole.

En 1882, l'insuffisance des récoltes de raisins avait engagé plusieurs vigneron à fabriquer des vins de marcs ou vins de deuxième cuvée. Aimé Girard montra le parti que l'œnologie pouvait tirer de cette pratique; les seconds vins, surtout si l'on a soin d'ajouter l'eau sucrée sur les marcs simplement décuvés, renferment la moitié et quelquefois les deux tiers des éléments dissous dans les premiers.

Arrêté au milieu de ce travail par un manque de confiance dans les procédés proposés jusque-là pour doser le tannin, il imagina de fixer ce tannin sur des boyaux de mouton (cordes harmoniques) et d'estimer la teneur en composés tanniques d'après l'augmentation du poids de la matière sèche (1882). En 1895, à propos de recherches nouvelles sur les raisins, faites en collaboration avec M. Lindet, il réétudia le procédé et y apporta quelques légères modifications susceptibles de lui donner une plus grande exactitude.

En 1883, au moment où Pasteur étudiait la bactériémie charbonneuse à la ferme de Joinville, Aimé Girard fut frappé des dangers que peut occasionner l'enfouissement des animaux morts de maladies contagieuses. Il proposa de dissoudre le corps de ces animaux,

sans même le dépecer, dans l'acide sulfurique froid et d'utiliser cet acide sulfurique azoté à la fabrication du superphosphate. Aimé Girard a eu la satisfaction de voir que ce procédé avait été, comme il l'avait prévu, adopté par l'équarrissage. A Genève, à Marseille, à Roanne, à Grenoble, etc., le procédé Aimé Girard est appliqué industriellement et rend, au point de vue hygiénique, de grands services aux municipalités.

L'étude du blé, de la mouture et de ses produits, est une de celles qui, pour Aimé Girard, ont présenté le plus d'intérêt et auxquelles il s'est consacré avec le plus de satisfaction. Son travail sur la composition et la valeur alimentaire des diverses parties du grain de blé publié en 1884, sut établir aux yeux de tous sa compétence, et dès lors, il n'y a pas eu de questions scientifiques ou administratives, relatives au blé, à la farine ou au pain, à la solution desquelles Aimé Girard ne soit pas intervenu.

La publication des recherches auxquelles je viens de faire allusion, et qui ont demandé plusieurs années de travail, eut un retentissement d'autant plus grand que la meunerie française, soucieuse, devant la concurrence étrangère, d'améliorer son outillage, hésitait à ce moment à adopter les moulins à cylindres métalliques qui décortiquent mieux le grain que les meules, séparent mieux l'enveloppe et le germe. Or, Aimé Girard, après avoir déterminé la proportion de chacun des téguments du grain, en avoir étudié la composition chimique, montrait que l'enveloppe et le germe, qui ne peuvent être assimilés par le tube digestif de l'homme, qui, du fait de la céréaline, rendent le pain bis, doivent être rejetés des produits de la mouture.

Un grand mouvement se produisit alors ; la Chambre syndicale des grains et farines organisa, sous les auspices du gouvernement, un concours (1884), auquel elle convia les constructeurs d'appareils et d'engins nouveaux. Elle remit à chacun d'eux une même quantité de blés identiques et ce fut Aimé Girard à qui le ministère de l'Agriculture confia la mission de juger le concours par l'examen des farines obtenues chez chacun des concurrents. La supériorité des farines produites au moyen des cylindres s'affirma nettement ; celles-ci renfermaient moins de particules de son et de germe que les farines de meules, et produisaient, comme l'expérience, entre les mains de M. Lucas, l'a montré, des pains mieux levés et plus blancs.

C'est précisément pour se rendre compte de l'importance relative des débris d'enveloppes dans ces différentes farines, qu'il imagina un procédé qui, faisant disparaître successivement le gluten et

l'amidon, concentre les débris sous un petit volume, permet de les compter au microscope et d'estimer même, d'après leur nature, les inconvénients qu'ils présentent pour la panification. Ce procédé n'a été publié qu'en 1895, au moment où Aimé Girard fut appelé par M. le ministre du Commerce, à diriger la commission chargée de fixer les nouveaux types de farine pour l'apurement des comptes d'admission temporaire.

Il profita en effet des expériences de mouture de blé dur et de blé tendre, qui avaient été, sous les yeux de la commission (1895), faites dans trois moulins distincts, pour soumettre à l'analyse les différents produits du broyage du blé, pris sous leur poids proportionnel. Il montra qu'il existe, entre les rendements de 60 à 65 0/0, un point limitatif de la mouture en farine propre à la panification; Les farines bises, au delà de ces rendements sont plus acides et plus grasses, plus chargées de débris.

Elles sont cependant plus riches en gluten, puisqu'elles représentent le produit moulu de la partie de l'amande qui avoisine l'enveloppe, mais si l'on calcule, comme l'a fait Aimé Girard en 1896, à propos d'une campagne de presse pour l'adoption du *pain complet*, l'enrichissement en gluten que l'addition de ces farines produit dans le mélange des farines blanches, on voit que cet enrichissement est insignifiant et qu'il ne compense pas la mauvaise qualité des pains fabriqués. Et même, étant donné que les farines bises retiennent à la panification plus d'eau que les farines blanches, on se trouve avoir avec les premières un pain moins nourrissant qu'avec les secondes.

Les avantages que l'on attribue à la présence d'une forte proportion de phosphates dans les farines bises sont moins discutables; mais Aimé Girard a fait remarquer que l'on trouve, dans les rations d'aliments variés que prennent les ouvriers les moins fortunés, une quantité d'acide phosphorique bien supérieure à celle que les physiologistes considèrent comme nécessaire à notre alimentation.

Enfin, en 1895, Aimé Girard, frappé de l'infériorité de certains blés français vis à vis des blés étrangers, entreprit avec M. Fleurent, professeur suppléant au Conservatoire des arts et métiers, un travail d'ensemble sur la composition des blés de France, qui sera, par les soins de son collaborateur, publié prochainement.

Aimé Girard a fait connaître, en 1897, la méthode d'analyse adoptée pour l'analyse de ces blés, en posant tout d'abord ce principe que l'analyse doit être précédée d'une mouture rationnelle et d'un blutage à 70 0/0 et qu'il convient d'étudier séparément les farines, destinées à l'alimentation humaine, et les issues, destinées à l'ali-

mentation animale. — Les farines sont épuisées à l'eau glacée pour éviter que les principes solubles n'augmentent par saccharification. L'amidon, séparé mécaniquement du gluten, est pesé sec après essorage; le gluten est séparé en gliadine et gluténine. — Les *issues* sont soumises à un frottement prolongé, au sein de l'eau glacée, pour détacher l'amidon et le gluten de l'enveloppe proprement dite, etc.

En revenant un peu en arrière, nous retrouvons des travaux exclusivement consacrés à la panification. En 1885, Aimé Girard a montré que la fermentation panaire normale est une fermentation alcoolique, et que l'on peut, d'une pâte *poussée*, extraire l'acide carbonique et l'alcool, fournis par la levure.

Plus tard, en 1893, en faisant usage de thermomètres à maxima, il put mesurer la température qu'atteint la pâte dans le four du boulanger, et démontra que, toujours supérieure à 100°, elle garantit l'innocuité des eaux employées au pétrissage.

L'occasion ne s'était pas encore présentée pour Aimé Girard de « s'installer aux champs, dans le vaste laboratoire de l'agriculteur », comme le disait sur sa tombe M. Schlœsing. Cette occasion, il la suscita, en entreprenant ses recherches sur les betteraves, et dès lors, les problèmes culturaux se présentèrent nombreux à son esprit : l'amélioration de la culture de la pomme de terre, l'alimentation du bétail, la désinfection du sol, etc.

Pendant six années consécutives (1881-1887), il suivit, à Joinville-le-Pont, le développement progressif de la betterave à sucre, se proposant d'étudier, aux différentes phases de sa végétation, non seulement la souche de cette plante sucrée, mais encore son appareil aérien et son appareil radiculaire. Il fit élever un terre-plein de 2 mètres de hauteur, qu'il sema de betteraves, et dans lequel il vint chercher, à époques fixes, les sujets moyens qu'il réservait à l'analyse. Les betteraves étaient suspendues, et à l'aide d'un jet d'eau, on démolissait la terre qui tenait prisonnières les radicelles.

Il a montré qu'à toute époque de son développement, la quantité de matières étrangères au sucre, solubles et insolubles contenues dans la souche, forme un nombre constant. Au fur et à mesure que celle-ci s'enrichit en sucre, elle devient plus sèche, et un jeu de variations intéressantes s'établit entre le sucre et l'eau, quelle que soit l'humidité ou la sécheresse atmosphériques. Depuis la levée jusqu'au 15 juillet, la betterave s'organise et grossit, puis à partir

de cette époque, elle accumule du sucre, d'autant plus rapidement qu'elle approche davantage de la maturité.

L'étude du développement progressif de l'appareil foliacé, dont la teneur en matières fixes autres que le sucre varie peu, même sous l'influence de l'humidité et de la sécheresse, devait conduire Aimé Girard à rechercher le mécanisme de la formation du sucre, à définir la saccharogénie.

Des expériences élégantes et des observations nombreuses l'ont amené à conclure que le saccharose prend naissance directement dans le limbe des feuilles, sous l'influence de la lumière solaire; par une journée lumineuse, les feuilles d'une seule betterave peuvent en élaborer 2 et 3 grammes. Souvent les pétioles ne suffisent pas pour transporter dans la souche le sucre formé dans la feuille, et c'est la nuit, au moment où la faculté saccharogénique des limbes s'arrête, que l'émigration continue.

Grâce aux dispositions spéciales adoptées, Aimé Girard a pu montrer que le pivot et les racinelles s'enfoncent en terre à plus de 2 mètres, et il en a conclu à la nécessité des labours profonds. La surface des racinelles est équivalente à celle de la souche.

C'est à propos de cette étude qu'Aimé Girard a imaginé un procédé ingénieux, qui permet de mesurer avec une exactitude suffisante la surface des parties souterraines des plantes; ce procédé consiste à enrober de fleur de soufre, dans des conditions précises, les racinelles légèrement mouillées, à éliminer le soufre par un lavage, à recueillir celui-ci et à le peser.

En 1884, Aimé Girard observa un dépérissement caractéristique des betteraves cultivées à Joinville-le-Pont; il reconnut que ce dépérissement était imputable à l'invasion des racinelles par une variété d'helminthes, connus sous le nom de nématodes *Heterodera Schachtii*, et dont on n'avait pas encore signalé la présence en France. Il constata l'apparition du fléau dans un grand nombre de localités, et signala le danger qui menaçait la culture. Il vit que les faibles doses de sulfure de carbone ne suffisent pas à arrêter la propagation des nématodes, mais que des doses massives, au contraire, sont alors d'une efficacité complète, quand il s'agit d'attaquer, au milieu des champs, de petites surfaces sur lesquelles le dépérissement des betteraves annonce l'apparition du parasite.

C'est cette efficacité du sulfure de carbone vis-à-vis des nématodes qui engagea Aimé Girard à rechercher si ce même sulfure, employé à la dose massive de 3,000 kilogrammes à l'hectare, ne débarrasserait pas assez complètement le sol de lombrics, d'un-

sectes, etc., pour augmenter l'importance des récoltes. Les essais faits de 1887 à 1892 confirmèrent cette hypothèse.

La même année, l'attention d'Aimé Girard fut attirée par un autre parasite, un cryptogamme, le *peronospora Schachtii*, qui s'attaque aux feuilles de betteraves. Frappé de l'analogie que présente ce *peronospora* avec le *mildew*, il essaya de le combattre au moyen de la bouillie cuivrique, et obtint des résultats indiscutables.

Le point de départ des travaux d'Aimé Girard, aujourd'hui classiques, sur les pommes de terre, fut modeste, ainsi qu'il se plaisait à le rappeler. Il voulait présenter, à son cours de l'Institut agronomique, les échantillons de diverses variétés de pommes de terre, et las de les demander, comme il le faisait chaque année, à un cultivateur ami, il résolut de les produire lui-même, à Joinville. Il constata alors la supériorité que présentaient certaines espèces, sous le double rapport du rendement et de la richesse en fécule; il observa que l'on pouvait améliorer la culture de la pomme de terre et obtenir les mêmes résultats agricoles qu'en Allemagne.

Après avoir étudié, comme il l'avait fait pour la betterave, le développement progressif de la pomme de terre, après avoir imaginé un procédé pour le dosage de la fécule, procédé qui repose sur la quantité d'iode que cette fécule peut, dans certaines conditions, absorber, après avoir enfin, en collaboration avec M. Fleurent, contrôlé la méthode qui consiste à estimer la teneur en fécule des pommes de terre d'après leur densité, et avoir, avec lui, imaginé un *féculomètre*, Aimé Girard se mit résolument à aborder le problème qui le préoccupait.

Pendant quatre années consécutives, tant à Clichy-sous-Bois qu'à Joinville-le-Pont, Aimé Girard pratiqua les procédés culturaux, dont progressivement il avait reconnu l'influence sur les rendements, et en 1889, puis en 1891, il fit paraître, sous le titre de *Recherches sur la culture de la pomme de terre industrielle*, un véritable catéchisme du cultivateur de tubercules.

La profondeur des labours doit assurer le développement libre des radicelles. — Les engrais doivent être appropriés au terrain, et surtout aux exigences de la plante en matières fertilisantes, question sur laquelle il est revenu en 1897, en définissant ces exigences d'une façon plus précise qu'il n'avait pu le faire jusque-là. — L'espace qui sépare les poquets doit être régulièrement déterminé. — La plantation gagne à être hâtive. — La pratique qui consiste à sectionner les tubercules de plant, de façon à économiser la semence, doit être écartée; elle diminue d'une façon con-

sidérable, de 20 à 30 0/0, le rendement à l'hectare; à peine si en réunissant les deux moitiés d'un tubercule coupé, on obtient le même rendement qu'en plantant le tubercule entier; cette pratique est chez nos cultivateurs tellement courante, qu'il fallut pour convaincre quelques-uns d'entre eux de nouvelles expériences qu'Aimé Girard publia en 1894 et 1896. — On ne doit pas choisir comme tubercules de plant, les petits, dont la puissance productive est évidemment considérable par rapport à leur poids, mais n'est pas encore suffisamment élevée pour donner une récolte semblable à celle que donnent les tubercules moyens. Les gros tubercules ne fournissent pas un rendement notablement supérieur à ces tubercules moyens, et, pour économiser le poids de la semence, ce sont ceux-ci que l'on doit préférer. — La sélection peut être faite aisément, en considérant, d'une part, que les tubercules conservent leurs qualités de reproduction intactes dans toute leur descendance, et que tout tubercule provenant d'un pied à grosse récolte fournit une récolte abondante, et inversement; en considérant d'autre part que le développement de l'appareil foliacé est toujours en rapport avec l'abondance de la récolte que prépare chaque pied, et que l'on peut par conséquent marquer sur le champ les poquets qui se présentent forts et vigoureux. — La sélection ne peut être faite ni en choisissant les tubercules les plus lourds ni, comme Aimé Girard l'a montré plus tard (1893), en se basant sur la richesse des tubercules en fécule.

Désirant faire profiter la culture française des résultats acquis, Aimé Girard distribua les semences obtenues à Joinville entre les mains de ceux qu'il a appelés « ses collaborateurs » et obligea ceux-ci à employer ses méthodes de culture; le nombre de ces collaborateurs qui était de 40 en 1889, augmenta chaque année, s'éleva à 100 en 1890, à 350 en 1891, à 600 en 1892, couvrant de leurs champs d'expériences plus de 600 hectares de culture française. Continuellement en rapport avec ces collaborateurs, quelque nombreux qu'ils fussent, il put centraliser leurs résultats, et ces résultats ont appris qu'avec une pomme de terre à haut rendement, la *Richter's imperator*, par exemple, on peut, dans les terres fertiles de toutes les régions de la France, réaliser des rendements de 30 à 45,000 kilogrammes à l'hectare, et de 25 à 28,000 kilogrammes dans les terres médiocres. Ces collaborateurs ont fait, sur divers points spéciaux, des remarques qui sont venues confirmer les résultats d'Aimé Girard. Celui-ci est resté jusqu'à sa mort en relation avec eux, et à la fin de 1897 il publiait encore les résultats cultureux obtenus dans diverses

régions de la France avec différentes variétés de pomme de terre.

Aimé Girard avait en vue de faire profiter de ses belles recherches la distillerie de pommes de terre; il espérait que l'abaissement du prix de revient de la pomme de terre, du fait de l'augmentation de son rendement, ouvrirait aux tubercules les portes de nos distilleries. Nos distillateurs, il faut le reconnaître, et pour des causes qu'il serait trop long d'énumérer ici, ont mal répondu à son appel, et c'est à peine si aujourd'hui la production de l'alcool de pommes de terre correspond au 1/100 de la production totale.

En présence de ces faits, et pour donner à la pomme de terre, menacée déjà par la surproduction, un débouché rémunérateur, Aimé Girard entreprit à Joinville-le-Pont, sur des moutons et des bœufs, des essais d'alimentation au moyen de ce tubercule. Ces essais donnèrent les meilleurs résultats; la pomme de terre, cuite et mélangée à la menue paille, se montra d'un emploi plus économique que la betterave dans l'engraissement des bœufs et des moutons. La viande fut jugée par le commerce de la boucherie de qualité supérieure.

Chemin faisant, Aimé Girard, souvent arrêté par l'apparition dans ses cultures de la maladie de la pomme de terre (*phytophthora infestans*), s'efforça d'en combattre les désastreux effets; il y parvint en 1889 et 1890 au moyen de pulvérisations de *bouillie bordelaise*. Cette pratique se répandit rapidement et rend aujourd'hui les plus grands services à la culture.

Entre temps également, il étudia les bouillies cuivriques, dont les formules avaient été jusque-là proposées, et mesura par des procédés ingénieux l'aptitude relative que chacune d'elles possède à adhérer aux feuilles.

C'est encore dans le même ordre d'idées qu'Aimé Girard a cru devoir, en 1892 et 1893, rechercher à quels dangers la culture s'expose en accumulant, du fait des pulvérisations, sur un même terrain des quantités quelquefois considérables de cuivre. Il a montré qu'en introduisant dans un sol une dose massive de bouillie cuivrique on n'y diminue pas le rendement des récoltes.

Les questions physiologiques, que ses recherches pratiques le mettaient à même de rencontrer, ne passaient pas inaperçues. C'est ainsi qu'il fit, en 1893, une étude fort intéressante de la migration de la fécule dans les tubercules à repousse.

Aimé Girard reçut en 1893, de la Société nationale d'agriculture,

le prix Barotte destiné à récompenser la découverte la plus importante et la plus profitable à l'agriculture.

En 1893 et 1894, Aimé Girard entreprit avec M. L. Lindet des recherches analytiques sur la composition des raisins des principaux cépages de France, considérés dans toutes leurs parties, râfles, peaux, pulpe et pépins, recherches qu'ils ont complétées en 1895 par l'étude de la maturation progressive de la grappe de raisin. Au cours de ces travaux, et en dehors des résultats chiffrés, MM. Aimé Girard et Lindet ont fait connaître un certain nombre de faits intéressants : le tannin dans les râfles, dans les peaux et dans les pépins est toujours accompagné d'une matière que les auteurs ont reconnu être l'anhydride du tannin ou *phlohaphtène*; celui-ci dont le poids forme avec le poids du tannin une somme sensiblement constante peut être considéré comme la forme de réserve du tannin. L'huile des pépins est accompagnée de glycérides à acides volatils, qui s'éthérifient aisément; les peaux renferment, surtout à la fin de la maturation un produit odorant qui caractérise le cépage d'où ces peaux proviennent.

Des quatre parties qui forment la grappe du raisin, le grain seul s'accroît au cours de la maturation; la peau se distend, se déshydrate, accumule des matériaux sans changer sensiblement de poids; les pépins, une fois formés, une fois saturés d'huile, perdent, au sein même de la pulpe, une partie des matériaux qu'ils avaient élaborés; la pulpe seule, après s'être organisée, s'être chargée de matériaux autres que le sucre, et spécialement de composés acides, s'enrichit en sucre avec une étonnante rapidité, en dextrose d'abord, en lévulose ensuite; tandis que le poids du bitartrate ne cesse d'augmenter, et que le poids des acides libres, tartrique, malique, etc., du fait de la combustion, diminue. Le mémoire relatif à la maturation de la grappe de raisin, publié au *Bulletin du ministère de l'Agriculture* (1898) est le dernier mémoire rédigé de la main d'Aimé Girard.

J'ai montré qu'Aimé Girard avait, dans les premières étapes de sa carrière scientifique, subi l'empreinte du caractère de ceux qu'il considérait volontiers comme ses maîtres. Il ne les a pas imités; il n'avait pas l'austérité de Gervais de Caen, ni l'abord glacial de Foucault, qu'un de ses biographes, Donny, nous représente « sans souplesse de caractère ». Mais il avait, séparant le minerai de sa gangue, su prendre chez chacun d'eux ses qualités maîtresses, les approprier à sa nature, à son tempérament,

les rendre compatibles en les réunissant. A Pelouze, il a pris l'affabilité, la bonhomie, l'entrain dans le travail, qualités qui ont fait d'Aimé Girard le meilleur des patrons. « Pelouze, a dit Fremy, savait se faire aimer. » Il s'associait aux joies et aux espérances de ses élèves, comme il partageait leurs chagrins et leurs inquiétudes; soucieux de leur avenir, il les suivait dans la vie de ses conseils et de ses vœux. A Gervais (de Caen), il a pris l'énergie virile; celle-ci a fait de lui plutôt un convaincu qu'un enthousiaste, moins ambitieux que désireux de conserver la situation « honnêtement acquise », ne fléchissant jamais devant un principe, faisant plus facilement une concession aux autres qu'à lui-même, acharné froidement après le but poursuivi et ne se laissant jamais arrêter dans l'exécution matérielle de ses projets. De Foucault, il a conservé une grande sévérité de jugement, qu'il ne manquait jamais d'exercer vis-à-vis de lui-même, se déflant de lui, aussi bien quand il entrait à l'amphithéâtre, que quand il se préparait à publier une recherche. Puissant et habile au travail, calme devant le résultat toujours trop tôt désiré, conduisant à la fois avec méthode, plusieurs études dans des directions différentes, il a pu accumuler des matériaux considérables au bénéfice de la science, de l'industrie et de l'agriculture.

Ses travaux, comme je l'ai dit plus haut, il les a entrepris presque tous dans le désir de présenter à ses élèves des documents qu'il put juger irréfutables. Chemin faisant, les vues s'élargissaient au delà des limites de son enseignement; mais, professeur avant tout, c'était à l'amphithéâtre plutôt qu'à l'Institut qu'il donnait la primeur de ses recherches et même de ses espérances.

L'Institut ne lui en a pas gardé rancune et, le 12 février 1894, l'Académie des sciences lui donnait, dans la section d'Économie rurale, le fauteuil occupé par Chambrelent.

Mais Aimé Girard ne devait pas jouir longtemps de ce grand honneur. Le 2 avril, en accomplissant un devoir pieux, il fut frappé d'un refroidissement. Malgré une dépression organique, que des indispositions fréquentes et des deuils de famille trop souvent répétés avaient produite, Aimé Girard avait voulu rester à son poste de travail. Le corps était fatigué, le refroidissement devint pneumonie, et la maladie le terrassa le 12 avril 1898.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE DES TRAVAUX

D'AIMÉ GIRARD.

Sur les combinaisons du sesquioxyde d'uranium avec les acides (*C. R.*, 1852, t. 34, p. 22).

Sur de nouveaux arsénites (*C. R.*, 1852, t. 34, p. 918).

De l'action de l'ammoniaque sur quelques arsénites métalliques (*C. R.*, 1853, t. 36 p. 793).

Action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide picrique (*C. R.*, 1853, t. 36, p. 421). — Identité des acides nitrohématique et picramique (*C. R.*, 1856, t. 42, p. 59).

Action de l'hydrogène naissant sur le sulfure de carbone (*C. R.*, 1856, t. 43, p. 396). — Sur les dérivés hydrogénés du sulfure de carbone (*C. R.*, 1870, t. 70, p. 625).

Les Arts chimiques à l'Exposition universelle de 1855 (chez Chaix).

Sur les causes qui amènent l'altération des épreuves photographiques et sur un moyen de les revivifier [*C. R.*, 1864, t. 58, p. 634 et 699; *Bull. Soc. phot.*, t. 1, p. 98, 122, 161 et 286; t. 2, p. 141; t. 4, p. 72, 129 et 292; t. 5, p. 8, 71, 154 et 340; t. 6, p. 8 et 215; t. 9, p. 82, 224, 271, 317 et 340; t. 10, p. 50 et 110 (en collab. avec M. Davanne)]. — Solubilité des agents chimiques employés en photographie (*Bull. Soc. phot.*, t. 3, p. 371). — Décomposition spontanée des feuilles de collodion (*Bull. Soc. phot.*, t. 13, p. 203). — Modification de l'iode d'argent sous l'influence de la pression (*Bull. Soc. phot.*, t. 12, p. 88). — Observation photographique de l'éclipse solaire du 18 juillet 1860 (*C. R.*, 1860, t. 51, p. 441; *Bull. Soc. phot.*, t. 6, p. 295). — *Procédé au tannin de Russel* (Gauthier-Villars, 1862-1864). — Sur la photographie microscopique (*Bull. Soc. phot.*, 1875, t. 21, p. 125).

Sur la présence du soufre et du chlore dans le caoutchouc naturel (*C. R.*, 1860, t. 50, p. 874).

Sur le dosage de l'acide phosphorique en présence de l'oxyde de fer et des bases terreuses (*C. R.*, 1862, t. 54, p. 468).

Sur la nature des dépôts formés dans les chaudières d'évaporation du vesou de la canne (*C. R.*, 1862, t. 55, p. 666).

Sur les difficultés que présente la séparation des sulfates au moyen de l'alcool (*C. R.*, 1864, t. 58, p. 515).

Sur de nouveaux principes volatils et sucrés trouvés dans les caoutchoucs du Gabon, de Bornéo et de Madagascar (*C. R.*, 1868, t. **67**, p. 820; 1871, t. **73**, p. 246; 1873, t. **77**, p. 995).

Sur l'oxydation de l'acide pyrogallique (*C. R.*, 1869, t. **49**, p. 865).

Dictionnaire de chimie industrielle (en collab. avec Barreswill) (Dezobry, Magdeleine et Tandon, 1861-1864).

Sur la mesure de la dureté et de la porosité des fûences fines (*Rapport sur l'Exposition universelle de 1867*, cl. XVII, sect. n).

Étude sur les marais salants et l'industrie saunière au Portugal (*C. R.*, 1872, t. **74**, p. 1195; *Ann. Conservatoire des arts et métiers*, 1872).

Sur l'emploi en papeterie des pâtes succédanées du chiffon (*Rapport sur l'Exposition universelle de Londres*, 1872). — Étude micrographique du papier (*C. R.*, 1875, t. **80**, p. 629).

Sur un dérivé par hydratation de la cellulose (*C. R.*, 1875, t. **81**, p. 1105; 1879, t. **88**, p. 1322). — Transformation de l'hydrocellulose en pyroxyles pulvérulents (*C. R.*, 1879, t. **89**, p. 170; *Ann. Chim. Phys.*, 1881, 5^e série, t. **24**, p. 337).

Sur la fabrication de la bière en Autriche (*Rapport sur l'Exposition de Vienne*, 1873).

Étude des pyrites employées, en France, à la fabrication de l'acide sulfurique (*C. R.*, 1875, t. **81**, p. 190; *Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. **7**, p. 229).

Sur le pouvoir rotatoire du sucre cristallisable et sur la prise d'essai des sucres destinés à l'analyse polarimétrique (en collab. avec M. de Luynes) (*C. R.*, 1875, t. **80**, p. 1354). — Inactivité optique des sucres réducteurs contenus dans les produits commerciaux (en collab. avec Laborde) (*C. R.*, 1876, t. **82**, p. 219 et 417). — Sur la transformation du saccharose en sucre réducteur pendant les opérations du raffinage (*C. R.*, 1876, t. **83**, p. 196). — Dosage des sucres réducteurs dans les produits commerciaux (*C. R.*, 1877, t. **85**, p. 800).

Sur la composition des vins de mares (*C. R.*, 1882, t. **95**, p. 185). — Sur le dosage des matières astringentes des vins (*C. R.*, 1882, t. **95**, p. 227; 1895, t. **120**, p. 358).

Transformation en engrais des cadavres animaux (*C. R.*, 1883, t. **97**, p. 74; *Soc. nat. d'agric.*, 1883, p. 387, et 1884, p. 425).

Composition et valeur alimentaire des diverses parties du grain de froment (*C. R.*, 1884, t. **99**, p. 16; *Ann. Chim. Phys.*, 1884, 6^e série, t. **3**, p. 289). — Sur la nature et la qualité des farines de froment fournies par des moutures comparatives entre meules et engins métalliques (*C. R.*, 1884, t. **99**, p. 380). — Dosage dans les farines des débris d'enveloppes et de germes susceptibles de diminuer la qualité du pain (*C. R.*, 1895, t. **121**, p. 858). — Composition des farines et issues fournies par la mouture aux cylindres des blés tendres et des blés durs (*C. R.*, 1895, t. **121**, p. 922). — Sur la valeur alimentaire

NOTICE SUR AIMÉ GIRARD.

- des pains provenant de farines blutées à des taux
rents (*C. R.*, 1896, t. **122**, p. 1309 et 1382). — Sur l
blés et leur analyse (*C. R.*, 1897, t. **124**, p. 876 et 9
- Sur la fermentation panair (C. R., 1885, t. **101**, p. 60 — 2
pérature de cuisson du pain (*C. R.*, 1893, t. **117**, p. 3
- Recherches sur le développement de la betterave à suc. 1888
t. **102**, p. 1324, 1489 et 1565; t. **103**, p. 72 et 159). — Recou
la saccharogénie de la betterave (*C. R.*, 1883, t. **97**, p.
t. **99**, p. 808). — Sur la mesure superficielle des parties so
des plantes (*C. R.*, 1886, t. **102**, p. 1257; *Annales de* institut
national agronomique, t. **10**, p. 153, avec atlas).
- Sur le développement des nématodes de la betterave pendant les années
1885 et 1886, leurs modes de propagation, leur destruction (*C. R.*
1887, t. **104**, p. 522 et 585; *Soc. nat. d'agric.*, 1887, p. 417, avec at
— Recherches sur l'augmentation des récoltes par l'injection dan
sol de doses massives de sulfure de carbone (*C. R.*, 1894, t. **118**,
p. 1076). — Destruction du *peronospora Schachtii* à l'aide des com
posés cuivriques (*C. R.*, 1891, t. **112**, p. 1523).
- Développement progressif de la pomme de terre (*C. R.*, 1889, t. **10**
p. 602). — Dosage de la fécule dans la pomme de terre (*C. R.*, 188
t. **104**, p. 1629; *Ann. Chim. Phys.*, 1887, 6^e série, t. **12**, p. 275). —
Sur un nouveau féculomètre (en collab. avec M. Fleurent) (*Soc. nat.*
d'agric., 1892, p. 189). — Recherches sur l'amélioration de la culture
des pommes de terre. Résultats culturaux. [*Recherches sur la cul*
ture de la pomme de terre industrielle, 1889 et 1891 (chez Gauthier-
Villars), avec atlas; *C. R.*, 1889, t. **108**, p. 412 et 525; 1890, t. **110**,
p. 176; 1890, t. **111**, p. 957; 1892, t. **114**, p. 367; 1893, t. **116**, p. 651;
Soc. nat. d'agric., 1890, p. 55 et 660; 1892, p. 124 et 573; 1893,
p. 215, 253 et 312; 1894, p. 315; 1896, p. 250; 1897, p. 629]. — In
fluence de la richesse en fécule des plants (*Soc. nat. d'agric.*, 1893,
p. 510; 1896, p. 215). — Matières fertilisantes nécessaires à la culture
intensive de la pomme de terre (*Soc. nat. d'agric.*, 1897, p. 369).
- Application à la distillerie agricole des pommes de terre à grand ren
dement et à grande richesse (*C. R.*, 1890, t. **111**, p. 795). — Appli
cation systématique de la pomme de terre à l'alimentation du bétail
(*C. R.*, 1894, t. **119**, p. 26; 1895, t. **120**, p. 969; *Bull. du ministère de*
l'Agriculture, 1894, p. 498; 1895, p. 376; *Soc. nat. d'agric.*, 1894,
p. 426; 1895, p. 246 et 261; 1896, p. 241).
- Emploi des sels de cuivre contre la maladie des pommes de terre (*C. R.*,
1890, t. **110**, p. 1089; *Soc. nat. d'agric.*, 1890, p. 306; 1891, p. 222;
1892, p. 309). — Recherches sur l'adhérence aux feuilles de la pomme
de terre des composés cuivriques destinés à combattre les maladies
(*C. R.*, 1892, t. **114**, p. 234). — Accumulation dans le sol des com
posés cuivriques destinés à combattre les maladies parasitaires des
plantes (*C. R.*, 1895, t. **120**, p. 1147).

Migration de la fécule de pomme de terre dans les tubercules à repousses (C. R., 1893, t. 116, p. 1148).

Composition des fruits du *Phœnix melanocarpa* (C. R., 1896, t. 123, p. 720).

Recherches sur la composition des raisins des différents cépages de France (en collab. avec M. Lindet) (C. R., 1895, t. 121, p. 182; Bull. du ministère de l'Agriculture, 1895, p. 694). — Recherches sur le développement progressif de la grappe de raisin (en collab. avec M. Lindet) (C. R., 1898, t. 126, p. 1310; Bull. Soc. chim., 1898, p. 583 et 585; Bull. du ministère de l'Agriculture, 1898).





Chas. Ziegler

1829-1897

Wm. T. Fox

Wm. T. Fox

CH. 1.

.

CH. 2.

.

.

.



Thunberg

1829-1887

Rev. J. Thunberg

NOTICE
SUR LA VIE ET LES TRAVAUX
DE
PAUL SCHÜTZENBERGER

PAR
CH. FRIEDEL

Membre de l'Institut.

La chimie française a été, depuis quelques mois, rudement frappée. Après A. Combes, l'une des meilleures espérances de la génération de chimistes destinée à remplacer ceux qu'atteint l'âge, c'est un maître éprouvé qui vient de lui être enlevé, alors que sa vigueur, sa puissance extraordinaire de travail, sa jeunesse d'esprit et de corps permettaient à tous, et à lui-même, de croire qu'il pourrait continuer longtemps encore son œuvre féconde, en donnant à ses élèves l'exemple d'une vie consacrée tout entière aux recherches chimiques avec le plus parfait désintéressement et sans autre mobile que l'amour de la science et de la vérité.

Paul Schützenberger, né à Strasbourg le 23 décembre 1829, était fils d'un ancien maire de la ville, homme distingué, qui occupait une chaire à la Faculté de droit. Il était neveu, et neveu particulièrement aimé, du Dr Charles Schützenberger, professeur à la Faculté de médecine, qu'un accident grave avait rendu infirme dès sa jeunesse, et qui n'en fut pas moins, pendant une longue vie, un praticien hautement estimé et l'un des ornements de l'ancienne Faculté de Strasbourg. Un autre oncle, Louis Schützenberger, était propriétaire d'une grande brasserie et père du peintre bien connu. Comme on voit, par sa famille, il touchait à l'enseignement, à l'industrie et à l'art, et cette triple tendance se retrouve dans ses

travaux et dans ses récréations, car l'art qu'il aimait beaucoup ne fut jamais pour lui qu'une diversion à laquelle il consacrait les rares moments qu'il déroba à ses travaux.

Il montra tout jeune une vive intelligence et, en même temps, la qualité maîtresse, une grande énergie et ténacité de caractère. Il a raconté à son ami A. Gautier que pour s'endurcir et pour exercer sa volonté, il se couchait parfois, dans sa jeunesse, sur des barres de bois équarries ou dans des draps aspergés d'eau glacée. Sa solide santé résista à ces exercices ascétiques et l'on put voir dès lors de quoi il serait capable quand il appliquerait ces qualités à un travail sérieux.

Il fit ses classes au Lycée de Strasbourg et y eut pour camarades plusieurs hommes qui se sont distingués depuis dans des carrières diverses : Eug. Risler, actuellement directeur de l'Institut agronomique; le général Cailliot, commandant de corps d'armée, et Linder, inspecteur général, président du conseil général des mines. Bachelier ès lettres en 1847, après avoir fait sa classe de mathématiques spéciales au lycée, il passa en 1849 l'examen du baccalauréat ès sciences, qui se préparait alors à la Faculté sous la direction de professeurs tels que, sans doute, jamais faculté de province n'en réunit, Pasteur, Daubrée, Bertin, Lereboullet, tous faits pour inspirer, à un haut degré, l'amour de la science. C'est sous cette influence, sans doute, et poussé par le désir de faire une carrière scientifique, comme Wurtz l'avait été quelques années auparavant, encouragé aussi par son oncle le médecin, que Schützenberger commença ses études en médecine. Mais, dans celles-ci, bien des choses lui répugnaient, les cadavres, les opérations sanglantes. Tout en continuant ses études régulières, il fut heureux d'entrer, dès l'abord, dans une voie plus scientifique et dans laquelle il se sentit tout de suite sur son véritable terrain, en étant reçu, comme aide préparateur, dans le laboratoire de M. Cailliot, le père de son camarade, professeur de chimie à la Faculté de médecine. Nommé à ces modestes fonctions au commencement de 1850, il fut, dès la fin de la même année, promu à celles de préparateur en chef. Wurtz aussi avait été préparateur de Cailliot et avait même commencé, dans son laboratoire, le cours de ses brillantes recherches, gêné quelque peu par les soins minutieux que son chef prenait du matériel qui lui était confié et particulièrement de ses balances de précision dont il ne permettait pas à ses préparateurs de se servir. Wurtz était obligé de traverser la cour séparant la Faculté de médecine de celle des sciences pour aller faire ses pesées, au laboratoire de Persoz. Il n'avait pas gardé rancune à

son ancien chef de cette défiance excessive et nous avons vu, pendant longtemps, le vénérable savant continuer, après l'annexion de l'Alsace, dans le laboratoire de la Faculté de médecine de Paris où Wurtz lui avait offert l'hospitalité, ses travaux sur les acides de la térébenthine, avec la même minutie, la même patience au milieu du respect et de l'affection de tous.

En 1853, Schützenberger fut appelé par Persoz à Paris, comme préparateur au laboratoire du cours de teinture et d'impression du Conservatoire des arts et métiers. Il n'y resta pas longtemps, soit qu'il ait désiré saisir une occasion qui se présentait pour lui d'entrer dans le professorat, et de se placer en même temps dans le centre principal d'une industrie qui avait dès lors excité son intérêt, soit qu'il n'eut pas grand désir de rester longtemps soumis aux rudesses d'un professeur connu pour être très exigeant et peu aimable pour ses préparateurs. Schützenberger fut nommé, en 1854, chargé de cours et, dès 1855, professeur titulaire à l'école professionnelle de Mulhouse qui fut, en 1858, transformée en École supérieure d'enseignement des sciences, et où il professa avec grand succès jusqu'en 1865.

Pendant cette période, il paya largement son tribut à l'industrie locale par des travaux pleins d'intérêt. Dès 1855, il publia, dans le *Bulletin de la Société industrielle*, son premier mémoire : *Sur les produits pectiques de la garance et leur influence dans l'opération du garantage*.

L'analyse immédiate de la purpurine commerciale, extraite de la garance d'Alsace par le procédé d'Émile Kopp, le conduisit à la découverte de trois nouvelles matières colorantes, qui sont contenues sous forme de glucosides dans la racine de garance. Ces séparations ont pu être effectuées en vertu de différences de solubilité dans le benzène et dans l'alcool. Le produit brut digéré à 50 ou 60° avec du benzène lui enlève la xanthopurpurine $C^{14}H^8O^4$, isomère de l'alizarine. La partie insoluble dans le benzène, formant la masse principale, est séchée et épuisée par l'alcool à 56°, à la température de 50°. Après refroidissement, on voit se déposer des grumeaux cristallins formés par un hydrate d'alizarine. Ces deux matières enlevées, il reste encore de la purpurine et de la pseudopurpurine que l'on sépare en profitant de l'insolubilité de la pseudopurpurine dans l'alcool bouillant.

Il montra aussi que l'alizarine et la purpurine sont les seuls principes de la garance qui entrent utilement dans la coloration des tissus; ceux-ci, après avivage, ne retiennent ni xanthopurpurine, ni pseudopurpurine.

Portant ses recherches sur d'autres matières colorantes naturelles, Schützenberger réussit à isoler l'acide carminique de la cochenille à l'état cristallisé, renfermant $C^9H^8O^5$, fournissant un sel de sodium cristallisé $C^9H^6Na^2O^5$ et par l'action de l'iode d'éthyle sur ce sel de sodium, un éther $C^9H^7(C^2H^5)O^5$. La matière colorante industrielle qui résulte de l'action de l'ammoniaque sur l'acide carminique est l'amide de cet acide.

Les matières colorantes de la gaude (lutéoline) et des graines de nerprun (rhamnégines α et β) ont été isolées par lui à l'état de pureté. Ces deux dernières sont des glucosides que l'acide sulfurique étendu dédouble en rhamnétines α et β et isodulcite.

Si nous ajoutons encore des travaux sur la catéchime du cachou jaune et sur les produits de réduction de l'isatine par l'acide iodhydrique, et de l'indigotine par le zinc en poudre et l'hydrate de baryte, nous aurons indiqué les principaux travaux de recherches exécutés par Schützenberger sous l'influence du milieu dans lequel il vivait alors et en vue d'élucider certaines questions industrielles. En même temps, il contribuait efficacement à diriger du côté scientifique la vie de la Société industrielle de Mulhouse, qui a rendu et qui rend encore de si grands services au pays, et qui ne l'empêchait pas de terminer ses études en médecine et de conquérir la même année (1855) le grade de docteur, avec une thèse sur le système osseux. Cinq ans plus tard, il concourut avec succès pour l'agrégation de chimie à la Faculté de médecine de Strasbourg. L'année précédente, il avait passé à Strasbourg l'examen de la licence ès sciences physiques et, en 1863, il avait présenté à la Faculté des sciences de Paris une thèse remarquable dans laquelle il faisait preuve des qualités rares d'initiative et d'originalité que l'on a retrouvées depuis dans tous ses travaux.

Il fut guidé dans ce travail par l'idée de remplacer dans un acide tel que l'acide acétique l'atome d'hydrogène qui y est si facilement remplaçable par un métal ou par un radical électropositif, par un élément électronégatif tel que le chlore. Il n'atteignit le but qu'il s'était proposé qu'après de nombreuses tentatives dans lesquelles tout en entrevoyant des composés du type qu'il se proposait de former, il ne parvenait pas encore à les isoler.

D'abord, il essaya de les obtenir en faisant réagir le protochlorure d'iode sur l'acétate de sodium ; il se forma du chlorure de sodium, mais il fut impossible de séparer de celui-ci l'acétate d'iode qui devait avoir pris naissance en même temps. Il fut seulement possible de constater, lorsqu'on chauffe le produit un peu au-dessus de 100° , la formation des produits que doit donner la décomposi-

tion de l'acétate d'iode, c'est-à-dire de l'éther méthylacétique de l'iodure de méthyle, de l'acide acétique, de l'acide iodique, de l'anhydride carbonique et de l'iode. La même réaction appliquée aux acides d'autres acides organiques donna des résultats analogues, avec cette différence que la décomposition du benzoate d'iode, du nitrobenzoate, etc., fournit un certain nombre de dérivés qui n'avaient pas encore été obtenus, tels que le benzène monoiodé, le phénol monoiodé, le nitrobenzène iodé, etc.

Encouragé par ces premiers résultats, Schützenberger chercha à produire des composés du même type en évitant la formation du sel marin trop difficile à séparer du produit cherché. Il essaya de combiner l'anhydride acétique avec l'anhydride hypochloreux.

Il parvint en mélangeant à basse température et à l'abri de la lumière les deux anhydrides ; au bout de quelques heures, la combinaison est complète et l'on a un produit unique, isomérique avec l'acide monochloracétique, mais s'en distinguant de la manière la plus complète par ses caractères chimiques. Le nouveau composé n'est pas un acide, mais un corps neutre ; il est détonant, décomposable par l'eau en donnant de l'acide acétique et de l'acide hypochloreux. Toutes ces propriétés montrent que l'on a bien affaire à un composé du type prévu par Schützenberger. Il avait réussi à obtenir l'acétate de chlore cherché ou, si l'on aime mieux se servir d'un langage auquel on est plus habitué, un anhydride mixte acétique et hypochloreux.

L'analyse de ce composé nouveau fut faite avec le plus grand soin ; elle réservait encore une belle découverte complémentaire.

L'action du brome sur l'acétate de chlore donne lieu à un dégagement de chlore avec formation d'un composé qui est évidemment un acétate de brome et qui possède des propriétés analogues au composé primitif avec une instabilité encore plus grande.

Mais l'iode donne des résultats tout autres ; si on l'ajoute peu à peu à une solution d'acétate de chlore dans l'anhydride acétique, on voit l'iode disparaître, du chlore se dégager abondamment et lorsque tout l'acétate de chlore est décomposé, se déposer dans la solution de petits cristaux brillants que l'on peut purifier par une cristallisation dans l'anhydride acétique.

Il semblait que ce dût être l'acétate d'iode correspondant à celui de chlore, $\text{CH}_3\text{-COOI}$; mais il n'en est rien. Un atome d'iode, au lieu de remplacer comme d'habitude l'atome de chlore, en remplace 3 atomes pris dans 3 molécules d'acétate de chlore et, liant ensemble ces 3 molécules, fournit un composé $(\text{CH}_3\text{-COO})_3\text{I}$, dans lequel, comme dans le trichlorure d'iode, l'iode fonctionne comme

trivalent. C'est même le premier exemple d'un composé organique qui présente cette particularité. Comme on sait, beaucoup d'autres ont été découverts et étudiés depuis lors. Cette découverte était si inattendue, qu'elle n'attira même pas l'attention des chimistes comme elle l'aurait mérité.

Elle servit toutefois d'argument à ceux qui soutenaient que l'atomicité (ou valence) est une quantité qui peut varier avec les circonstances, c'est-à-dire avec la nature des corps qui réagissent l'un sur l'autre et avec la température, à l'inverse de ceux qui la regardent comme une quantité invariable et fixe comme le poids atomique.

Outre l'acétate d'iode, Schützenberger fit connaître un composé qu'il nomma iodol diacétochlorhydrique, qui appartient au même type de combinaison et dans lequel un groupe oxacétyle est remplacé par un atome de chlore.

L'acide acétique n'est pas seul à fournir de pareils composés; l'acide butyrique s'y prête également, quoiqu'avec une facilité moindre.

Dans le même ordre d'idées et par un procédé analogue, Schützenberger a obtenu un sulfate hypochloreux, résultat de la combinaison de l'anhydride sulfurique avec l'anhydride hypochloreux.

Il se forme ainsi un composé $\text{HSO}^3.\text{Cl}^2\text{O}$ qui à la longue, se scinde en anhydride sulfurique et en un corps $2\text{SO}^3.\text{Cl}^2\text{O}$ ou $\text{S}^2\text{O}^7\text{Cl}^2$, qui est de l'acide pyrosulfurique dans lequel les deux atomes d'hydrogène sont remplacés par du chlore.

Ce dernier est un corps beaucoup plus stable que l'acide hypochloreux, ne se décomposant qu'au-dessus de 100° , en donnant du chlore, de l'oxygène et de l'anhydride sulfurique. Il brûle les matières organiques avec incandescence. L'eau le dédouble en acides sulfurique et hypochloreux.

L'acétate de cyanogène, ou anhydride mixte acétique et cyanique a été obtenu par l'action du cyanate d'argent bien sec sur le chlorure d'acétyle refroidi au-dessous de 0° . Le produit de la réaction est sec et pulvérulent et représente sans doute un terme condensé: le cyanurate d'acétyle. Chauffé au-dessus de 100° , il donne un liquide volatil, incolore, mobile, à odeur forte et piquante, que l'eau décompose immédiatement en acide carbonique et acétamide. L'acétate de cyanogène formé paraît, d'après cette réaction, correspondre à l'isocyanate d'éthyle de Wurtz.

Lorsqu'on traite de même le cyanate d'argent par le chlorure de benzoyle et que l'on chauffe, il se dégage de l'acide carbonique

et il se forme du benzonitrile ; une réaction analogue, mais seulement partielle, se produit aussi avec un corps brut obtenu dans la réaction du chlorure d'acétyle sur le cyanate d'argent ; il distille une certaine quantité d'acétonitrile en même temps que l'acétate de cyanogène.

Sur les indications de Schützenberger, un de ses élèves, M. le Dr P. Miquel, a étendu ces recherches sur l'acétate de cyanogène à la production des composés analogues sulfocyanés et a préparé les sulfocyanates d'acétyle, de silicium, de phosphore et d'arsenic. Ce sont là encore autant d'anhydrides mixtes des acides sulfo-cyanique, silicique, phosphoreux et arsénieux.

Ces composés divers, et l'acétate de chlore en particulier, ne sont pas intéressants seulement par eux-mêmes ; ils se prêtent à des réactions régulières en se fixant sur les composés non saturés, tels que les hydrocarbures éthyléniques, comme fait par exemple, l'acide hypochloreux hydraté. Carius a montré que celui-ci se combine avec l'éthylène pour donner la monochlorhydrine de glycol ; l'acétate de chlore de même a fourni à Schützenberger l'acétochlorhydrine du glycol. Celle-ci, sous l'action de la potasse caustique étendue se dédouble en acétate et chlorure de potassium avec formation d'oxyde d'éthylène (1).

De même, avec l'amylène, on obtient l'acétochlorhydrine éthylénique. M. Lippmann, de Vienne, qui avait été associé à ces dernières expériences et qui les poursuivait au laboratoire de Wurtz, après passé, avec un matras renfermant de l'acétate de chlore, au-dessus d'un bec de gaz allumé, occasionna une explosion d'une extrême violence qui pulvérisa le matras et lança dans tous les sens de menus fragments de verre, criblant de petites blessures le visage et les mains de l'opérateur, sans toutefois lui occasionner aucune blessure sérieuse. L'auteur lui-même de la découverte de ce corps dangereux, plus soigneux et plus prudent dans ses expériences, n'éprouva jamais un accident pareil, quoi qu'il en ait manipulé des quantités considérables.

Le travail de Schützenberger sur l'acétate de chlore fut pour lui l'occasion d'une étude sur le protochlorure d'iode pour lequel il fut conduit à rectifier les données de Berzélius. Au lieu d'être élagineux, quand il est pur, il cristallise facilement en beaux et

(1) De ce travail, qui se trouve dans l'exposé d'une série de recherches qui s'est poursuivie pendant un temps assez long, nous sommes obligés de ne pas nous y arrêter entièrement, afin de ne pas en faire une monographie qui n'a d'ailleurs aucun intérêt scientifique.

volumineux prismes transparents, couleur de rubis, fondant à 27° et bouillant à 108°.

Il étudia aussi l'action de l'eau sur ce composé; il se fait un abondant dépôt d'iode et la solution renferme de l'acide iodique et un autre corps qui peut être enlevé à la solution par l'éther. Schützenberger a montré que c'est une combinaison de protochlorure d'iode avec l'acide chlorhydrique ICl^2H qui répond au type trivalent de l'iode. C'est la formation de ce produit stable en présence de l'eau, qui empêche la transformation totale du chlorure d'iode, en présence de l'eau, en acide iodique, acide chlorhydrique et l'iode.

En 1865, Balard appela Schützenberger comme préparateur au Collège de France. Si bienveillant et foncièrement bon que fût Balard, il n'était pas toujours commode pour ses préparateurs. Il leur remettait, assez souvent peu avant l'heure du cours, le programme des expériences à faire, et se souvenant sans doute du temps où il avait été forcé à la plus stricte économie, il exigeait aussi qu'ils employassent pour leurs opérations, non pas les ustensiles et les vases officiels, comme il disait, et commodes, mais bien des vases et des ustensiles moins coûteux faits pour un tout autre usage. Il ne comptait pas le temps perdu dans ces essais difficiles et la satisfaction d'avoir pu se passer d'une cornue, d'un fourneau de laboratoire, de poids en platine, de tubes de verre, le faisait passer sur tout. La bonne volonté et l'activité intelligente de Schützenberger furent à la hauteur de ces exigences, et tout en luttant parfois pendant longtemps pour obtenir l'achat d'une bonne balance ou d'une grille à combustion nécessaires pour ses travaux, il donnait toute satisfaction à son digne maître et ne se laissait arrêter par ces petites difficultés, ni dans l'accomplissement de ses fonctions, ni dans ses recherches personnelles.

C'est de cette époque que date, en effet, la publication d'une méthode précieuse pour fixer le nombre de groupes oxyhydryle que renferme un composé alcoolique. Elle consiste dans l'emploi de l'anhydride acétique qui, chauffé avec un composé alcoolique quelconque, le transforme en un dérivé acétique dans lequel tous les atomes d'hydrogène des oxyhydyles sont remplacés par autant de radicaux acétylés. La méthode ne s'applique pas seulement à cette détermination; elle permet d'obtenir des dérivés acétiques qu'il serait difficile d'obtenir autrement. L'emploi en a été fait depuis par un grand nombre de chimistes. L'anhydride acétique offre ce grand avantage que, réagissant vers 140° sur un corps renfer-

mant des anhydrides, il fournit, à côté de l'éther acétique produit, de l'acide acétique monohydraté qui n'exerce pas, en général, d'action sur les matières organiques mises à l'épreuve et facilite au contraire la réaction, en en dissolvant les produits. Il n'en est pas de même du chlorure d'acétyle qui, d'ailleurs, exige toujours, à cause de sa volatilité, qu'on opère en vase clos.

C'est ainsi que la cellulose est attaquée par l'anhydride acétique vers 165-180° et donne, lorsque la quantité d'anhydride est suffisante (de 7 à 8 p. d'anhydride pour 1 de cellulose), une dissolution complète qui, traitée par l'eau, laisse un abondant précipité floconneux grisâtre; celui-ci lavé, séché, redissous dans l'acide acétique cristallisable, décoloré par le noir animal et précipité par l'eau, donne un produit blanc, amorphe, pulvérulent que les alcalis caustiques saponifient en le dédoublant en cellulose et acétate. C'est une cellulose triacétique ou hexacétique, suivant qu'on rapporte la cellulose à la formule $C^6H^{10}O^5$ ou à une formule double. C'est là le dérivé acétique le plus élevé, avant lequel on peut obtenir des dérivés monoacétique et diacétique; mais ces derniers composés, insolubles dans tous les dissolvants, ne peuvent être purifiés.

L'amidon à 150° donne de même un dérivé triacétique pour la formule $C^6H^{10}O^5$, que les alcalis saponifient en mettant en liberté un amidon soluble bleuissant par l'iode. A une température un peu moins élevée, on obtient un composé isomérique avec le précédent, mais insoluble dans les dissolvants neutres et dans l'acide acétique cristallisable.

Le glycogène se transforme à 155° en un produit de même composition que les précédents, insoluble dans les dissolvants neutres et dans l'acide acétique cristallisable, d'où le glycogène est régénéré par les alcalis.

L'arabine fournit à 180° une pentacétone pour la formule $C^{12}H^{20}O^{10}$; à l'ébullition, l'inuline, une heptacétine pour la même formule; le glucose, un composé triacétique, qui à 140° perd de l'eau et se convertit en glucosane triacétique; avec un excès d'anhydride acétique, on obtient un corps ayant une composition qui répond à celle d'un saccharose octacétique.

Le saccharose se transforme en un dérivé heptacétylé en présence d'un excès d'anhydride.

Le sucre de lait, la mannite, la dulcité, les glucosides naturels, le tannin, les matières colorantes végétales, telles que la brésiline, l'hématine, la rhamnine, etc., ont donné de même des dérivés acétylés.

Avec l'aide des dérivés acétiques du glucose, et en les faisant agir sur le dérivé plombique de la saligénine, Schützenberger a pu réaliser la synthèse des glucosides, entre autres de la salicine ou de composés voisins.

Il est inutile d'insister sur l'importance de ces faits et du service rendu aux chimistes par l'introduction d'un réactif d'un emploi aussi commode et aussi sûr.

En 1868, Duruy, alors ministre de l'Instruction publique, comprit qu'il fallait faire quelque chose pour les sciences expérimentales et en particulier pour la Chimie, à laquelle, outre Rhin, la création de nombreux laboratoires d'enseignement et de recherches avaient donné un essor extraordinaire. Il créa en 1868 à la Sorbonne un laboratoire des Hautes Etudes dont la direction nominale fut confiée à H. Sainte-Claire-Deville, déjà absorbé par celle du laboratoire de l'Ecole normale supérieure d'où sortaient alors tant de travaux importants dus soit au maître, soit à ses élèves. Heureusement pour la nouvelle création, Deville prit comme directeur-adjoint Schützenberger qui consacra tous ses soins et tout son temps à ce laboratoire comme il avait fait pour ceux qui avaient été antérieurement à sa disposition.

Non seulement il en profita pour lui-même, mais il sut donner aux élèves groupés autour de lui une impulsion vivante et fructueuse qui fit du laboratoire des Hautes Etudes un centre important de production scientifique et forma de nombreux et bons chimistes qui ont poursuivi leur carrière avec succès dans la voie scientifique ou dans la voie industrielle.

Il fut secondé dans ses efforts par M. Armand Gautier, qui lui fut adjoint en 1869, sur la demande de H. Sainte-Claire-Deville, comme sous-directeur, et qui devint bientôt pour lui un ami. Leur estime réciproque, les circonstances de la vie et deux carrières pareilles en bien des points ne devaient cesser de les rapprocher.

A peine installé dans la vaste salle de son laboratoire, plus propre à faire un atelier d'usine qu'un endroit voué à des travaux délicats de recherches, à l'ombre de la cheminée monumentale que Deville avait fait ériger au beau milieu, entouré de nombreux élèves, jeunes commençants ou chimistes plus mûrs, il commença avec une ardeur incroyable ses recherches et ses découvertes sur les composés platinocarboniques.

Il reconnut que l'action combinée de l'oxyde de carbone et du chlore sur la mousse de platine, à une température de 250 à 300°, ou de l'oxyde de carbone sur le chlorure de platine, fournit diverses

combinaisons platiniques remarquables par leur volatilité, ce qui les distingue de toutes les combinaisons du platine antérieurement connues.

On peut les envisager comme des combinaisons du protochlorure de platine PtCl^2 avec l'oxyde de carbone.

Lorsqu'on dirige un courant d'oxyde de carbone sec mélangé à du chlore sec, dans un tube rempli, partiellement, de mousse de platine et chauffé vers 300° dans la partie qui renferme le platine, on voit celui-ci transporté peu à peu dans les parties froides du tube sous la forme d'une masse jaune, floconneuse, fusible à 135° , et dont la composition répond à la formule $3\text{CO}^2\text{PtCl}^2$.

Ce dernier composé, chauffé à 200° , dégage de l'oxyde de carbone pur et se transforme, si l'on a soin de balayer l'oxyde de carbone mis en liberté par un courant d'acide carbonique sec, en un liquide rouge orangé qui se prend par refroidissement en une masse cristalline d'un jaune d'or composée de longues aiguilles fondant à 191° et se sublimant vers 250° dans un courant d'acide carbonique sec.

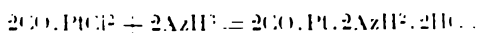
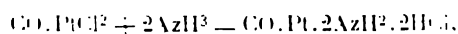
Ce nouveau corps a une composition répondant à la formule COPtCl^2 et se dérive simplement du premier par perte d'oxyde de carbone.

Ce même corps $3\text{CO}^2\text{PtCl}^2$ étant chauffé dans un courant d'oxyde de carbone à une température ne dépassant pas 150° , fixe quatre de l'oxyde de carbone et donne un liquide qui se prend par refroidissement en longues aiguilles incolores, fusibles à 142° et se sublimant aisément dans un courant lent d'oxyde de carbone. La composition de ce corps nouveau correspond à la formule $2\text{CO}^2\text{PtCl}^2$.

Les trois composés sont décomposés instantanément par l'eau en platine pulvérulent, acide chlorhydrique, acide carbonique, ou en un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Le trichlorure de phosphore déplace à froid l'oxyde de carbone, qui se dégage avec effervescence; il se forme une combinaison de subchlorure de platine et de trichlorure de phosphore sur laquelle nous reviendrons plus loin.

Le gaz ammoniac sec réagit sur les composés platino-carbonés pour donner les chlorhydrates de bases nouvelles très complexes, suivant les équations :



Il est facile de voir tout l'intérêt qui s'attache à ces composés,

dans lesquels le platine fonctionne comme quadrivalent et fixe 1 ou 2 groupes bivalents CO, en outre des 2 atomes de chlore ou des 2 groupes AzH^2 .

De plus, ces corps, par leur volatilité, permettent d'obtenir le platine à un grand état de pureté et se prêtent aussi à l'étude des phénomènes de dissociation, perdant de l'oxyde de carbone lorsqu'on les chauffe jusqu'à ce que celui-ci ait atteint une tension variable avec la température.

Schützenberger a fait voir, en outre, que le platine se comporte vis-à-vis du trichlorure de phosphore, comme vis-à-vis de l'oxyde de carbone.

Le perchlorure de phosphore attaque vivement à chaud la mousse de platine. La réaction fournit un liquide rouge-brun, épais, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline, formée de longues aiguilles brunes. La combinaison qui s'est ainsi produite, et dont la composition répond à la formule $PtPhCl^3$, peut être considérée comme résultant de l'union du protochlorure de platine et du protochlorure de phosphore. Celle-ci peut d'ailleurs s'unir directement à une deuxième molécule de protochlorure de phosphore pour donner le composé $2PhCl^3.PtCl^3$, qui cristallise dans un excès de protochlorure de phosphore en beaux et volumineux prismes d'un jaune clair.

Ce dernier composé est identique avec celui qui s'obtient par l'action d'un excès de trichlorure de phosphore sur les chlorures platino-carboniques.

La constitution de ces composés phosphorés est évidemment analogue à celle des composés platino-carboniques.

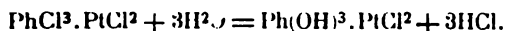
Le chlorure phosphoplatinique fond vers 170° et se décompose lentement au-dessus de cette température. Si l'on entraîne à mesure les vapeurs de trichlorure de phosphore qui se produisent, on finit par obtenir un résidu de protochlorure de platine. Par contre, à température élevée et par un chauffage brusque, on le décompose en perchlorure de phosphore et platine. En même temps, une petite partie du corps se volatilise, mais cette volatilité n'est pas comparable à celle des composés platino-carboniques.

Quant au chlorure diphosphoplatinique, il fond vers 160° et se dissocie un peu au-dessus de cette température en chlorure phosphoplatinique et protochlorure de phosphore. On peut le faire cristalliser par refroidissement dans le chloroforme, le benzène, le toluène, le tétrachlorure de carbone, le trichlorure de phosphore.

Ce que ces deux composés phosphoplatiniques présentent de particulièrement intéressant, c'est qu'ils forment les points de dé-

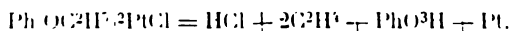
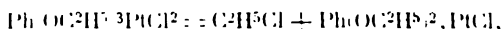
part de deux séries parallèles de combinaisons obtenues en substituant, par voie de double décomposition, des groupes univalents au chlore rattaché au phosphore. Ils se comportent à cet égard comme le trichlorure de phosphore lui-même, le protochlorure de platine restant toujours uni au résidu phosphoré.

C'est ainsi que l'eau attaque rapidement le chlorure phosphoplatinique en le dissolvant avec production d'acide chlorhydrique et d'un acide phosphoplatinique :



L'hydratation doit être effectuée avec ménagement, par exemple en abandonnant le chlorure dans une atmosphère humide, jusqu'à ce qu'il soit tombé en déliquescence. Le produit liquide est ensuite laissé dans une cloche vide d'air, contenant de l'acide sulfurique pour absorber l'eau et de la chaux pour absorber l'acide chlorhydrique. Le liquide finit par se prendre en une masse de cristaux prismatiques jaune orangé, très déliquescents. C'est un acide tribasique dont on a pu préparer les sels triargentique et triplombique. Ce qui le caractérise encore mieux comme acide tribasique, c'est qu'il donne des éthers trialcooliques bien définis. Il suffit pour cela de mettre le chlorure phosphoplatinique en contact avec un excès d'alcool absolu. Il se forme de l'acide chlorhydrique et l'éther de l'acide phosphoplatinique $\text{Ph}.\text{OC}_2\text{H}_5_3.\text{PtCl}_2$.

Par évaporation de la solution dans le vide en présence de l'acide sulfurique et de la chaux, on obtient des cristaux jaunes qu'on lave à l'eau, dans laquelle ils sont insolubles et qu'on fait cristalliser dans l'alcool. Les beaux cristaux ainsi obtenus fondent vers 83° et se décomposent vers 180° d'après les équations :



L'éther phosphoplatinique, en solution alcoolique, réagit sur l'azotate d'argent avec précipitation de chlorure d'argent et formation successive de deux composés, un chloroacétate et un azotate dans lesquels la moitié ou la totalité du chlore rattaché au platine est remplacée par une quantité correspondante du groupe AzO_2 .

L'éther éthylphosphoplatinique absorbe facilement des radicaux bivalents tels que l'éthylène et l'oxyde de carbone pour produire des combinaisons appartenant au type du composé platino-carbonique $3\text{CO}.\text{PtCl}_2$. L'éthylène est déplacé du premier de ces composés par le protochlorure de phosphore.

Le protochlorure de phosphore se combine, lui aussi, à l'éther

phosphoplatinique et donne un composé que l'eau transforme en un éther acide, en remplaçant les 3 atomes de chlore du protochlorure de phosphore par autant de groupes oxhydryle. L'alcool réagit de même en donnant un éther hexéthylidiphosphoplatinique.

Avec l'ammoniaque, l'éther phosphoplatinique fournit le chlorhydrate d'une diamine $\text{Ph}(\text{OC}^*\text{H}_2)_3\text{Ph}(\text{AzH}_2)_2\text{HCl}$, qui se combine lui-même avec une molécule de tétrachlorure de platine pour former un chloroplatinate.

L'ammoniaque peut encore se combiner au composé précédent et fournir des composés plus complexes dont la composition et les transformations ont aussi occupé Schützenberger, qui a également étudié les réactions analogues que l'éther éthylphosphoplatinique subit en présence de bases telles que la toluidine.

Par l'action du zinc sur l'éther éthylphosphoplatinique soit en présence de l'acide chlorhydrique, soit en l'absence de cet agent, il a obtenu, d'une part, une sorte de radical phosphoplatinique renfermant 2 atomes de phosphore et 6 groupes oxéthyle pour 3 atomes de platine, de l'autre, un composé renfermant à la fois du platine et du zinc et dont la formule correspond à celle du premier avec remplacement d'un atome de platine par un atome de zinc.

A la série phosphoplatinique, à laquelle nous aurions pu ajouter encore divers autres composés tels que les éthers méthyl- et amylphosphoplatiniques et leurs dérivés, qui ont également été préparés, vient s'ajouter la série diphosphoplatinique qui s'engendre de la même façon en partant du chlorure diphosphoplatinique.

On voit quel est le nombre et l'importance de ces composés qui, par leurs transformations multiples, peuvent se comparer à certaines combinaisons organiques, le platine jouant un rôle analogue à celui du carbone.

Mais l'étude de ces nombreuses et intéressantes combinaisons ne suffit pas à l'activité de Schützenberger pendant cette période particulièrement fructueuse. C'est à elle que remonte aussi la découverte d'un nouvel acide oxygéné du soufre, l'acide hydrosulfureux, découverte féconde en applications importantes.

Schoenbein, l'auteur de tant d'observations inattendues, mais restées entre ses mains qualitatives et qui ont exigé, pour être tirées au clair, des savants doués de beaucoup plus de précision que lui, avait remarqué qu'une solution d'acide sulfureux mise en contact avec du zinc se colore en jaune foncé et acquiert rapidement la propriété de décolorer énergiquement une solution de sulfoindigotate de soude (carmin d'indigo) ou de tournesol.

Il est facile de voir que la décoloration du carmin d'indigo ou de la teinture de tournesol est due à une réduction; les liquides décolorés reprennent leur couleur par agitation au contact de l'air. Le zinc et l'acide sulfureux réagissent donc l'un sur l'autre pour donner un corps d'un pouvoir réducteur intense. Ce pouvoir se révèle non seulement par la décoloration des solutions dont il vient d'être question, mais aussi par la précipitation immédiate du cuivre mélangé d'hydrure de cuivre, d'argent, de mercure, lorsqu'on mélange des solutions de sels de cuivre, d'argent et de mercure avec la solution sulfureuse modifiée par l'action du zinc. Lorsqu'on opère avec l'acide sulfureux et le zinc, il est difficile d'isoler le produit actif, à cause de la rapidité avec laquelle il se détruit une fois formé.

On peut néanmoins constater que le pouvoir réducteur de la solution atteint rapidement un maximum, puis décroît lentement. Le maximum est atteint lorsque le pouvoir réducteur, mesuré à l'aide d'une solution de permanganate, est égal à une fois et demi celui de la solution sulfureuse primitive.

On arrive à de meilleurs résultats en remplaçant l'acide sulfureux dissous par une solution concentrée de bisulfite de sodium fraîchement préparé, que l'on met en contact pendant dix ou quinze minutes avec des copeaux de zinc, à l'abri du contact de l'air. Le zinc se dissout en partie avec production de chaleur, mais sans dégagement d'hydrogène. Au bout d'un quart d'heure ou de vingt minutes, l'action est terminée et, si l'on a soin de refroidir le flacon, on voit se déposer des cristaux de sulfite double de zinc et de sodium.

L'échantillon incolore possède un pouvoir réducteur intense. Versée dans huit ou dix fois son volume d'alcool à 95°, elle donne tout de suite un précipité formé en grande partie de sulfite de sodium et de sulfite double de zinc et de sodium. Le liquide, décanté rapidement de ce premier dépôt et conservé dans un flacon bien bouché, se prend en une masse feutrée composée de longues et fines aiguilles qui constituent le corps réducteur.

Ces cristaux, rapidement égouttés, lavés à l'alcool, exprimés et séchés dans le vide, donnent à l'analyse, pour le soufre et le sodium, les nombres assez voisins de ceux qu'exigerait le bisulfite de sodium, mais ils renferment plus d'hydrogène.

Àu contact de l'air, les cristaux s'échauffent beaucoup en absorbent l'oxygène et en se transformant en bisulfite.

Le résultat de la que le produit réducteur est le sel de sodium l'acide particulier du soufre qui diffère du bisulfite SO_2NaH ,

soit par de l'oxygène en moins, soit par une quantité correspondante d'hydrogène en plus, et la relation entre le pouvoir réducteur initial et le produit réducteur final permet de conclure que le sel est $\text{SO}^{\text{a}}\text{NaH}$ ou $\text{SO}^{\text{a}}\text{NaH}^{\text{s}}$.

C'est ce sel que Schützenberger a désigné par le nom d'hydrosulfite de sodium.

L'acide hydrosulfureux libre s'obtient dans l'action du zinc sur l'acide sulfureux, et l'expérience prouve que, d'accord avec la formule admise, le pouvoir réducteur final augmente de moitié sur le pouvoir réducteur initial. Seulement l'acide hydrosulfureux libre est beaucoup moins stable que ses sels.

On peut, d'ailleurs, remplacer le zinc par divers métaux agissant sur l'acide sulfureux, tels que le fer, le nickel, le magnésium.

L'hydrosulfite de sodium peut aussi s'obtenir par électrolyse du bisulfite de sodium dans un vase séparé en deux par une cloison poreuse. Au pôle négatif, il se produit de l'hydrosulfite sans dégagement d'hydrogène.

Les acides minéraux forts et étendus déplacent l'acide hydrosulfureux d'une solution d'hydrosulfite de sodium en la colorant en rouge orangé; l'acide acétique est sans action.

Le pouvoir réducteur intense de l'hydrosulfite de sodium rendait ce sel susceptible d'applications variées et importantes; c'est ce que Schützenberger fit ressortir bientôt de la manière la plus éclatante. Il employa d'abord la solution d'hydrosulfite dans l'analyse des gaz comme réactif absorbant de l'oxygène. Il en tira un parti encore meilleur pour la recherche de très petites quantités d'oxygène libre, dissous ou non. Pour cela, une solution étendue de sulfindigotate de soude, exactement décolorée au moyen d'une solution étendue d'hydrosulfite de sodium rendue alcaline par la précipitation de l'oxyde de zinc au moyen d'un lait de chaux en léger excès et ne renfermant pas le moindre excès d'hydrosulfite, est mis en contact avec le milieu dans lequel il s'agit de rechercher l'oxygène. De jaune qu'elle est primitivement, elle devient immédiatement bleue et la coloration est d'autant plus intense que la proportion d'oxygène libre est plus forte.

Il est facile ainsi de mettre en évidence la décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des plantes sous l'action de la lumière. Il suffit d'immerger des plantes vertes d'*Elodea canadensis*, ou de toute autre plante aquatique, dans une solution de carmin d'indigo exactement décolorée par l'hydrosulfite étendu. Dans l'obscurité, à l'abri de l'air, le liquide conserve sa couleur

jaune paille ; dès que les parties vertes sont exposées à la lumière solaire, on voit le liquide bleuir fortement.

L'hydrosulfite de sodium peut servir aussi avec avantage pour doser rapidement l'oxygène dissous dans un milieu aqueux. On peut effectuer les déterminations précises en n'opérant que sur 50 ou 100 centimètres cubes de liquide.

Pasteur a appliqué ce procédé, dans son laboratoire, pour ses recherches sur la bière et le recommande spécialement dans son ouvrage sur les maladies de la bière.

Le principe de la méthode consiste à préparer, à l'abri de l'air, un milieu sensible à l'oxygène, en décolorant par l'hydrosulfite en solution très étendue, débarrassée du zinc et rendue alcaline par un sel de chaux, une solution de carmin d'indigo, en ayant soin qu'il n'y ait pas excès d'hydrosulfite.

Dans ce milieu exempt d'oxygène libre, on laisse couler un volume connu de l'eau dans laquelle on veut doser l'oxygène libre. L'oxygène dissous ramène au bleu une quantité de carmin d'indigo proportionnelle à sa masse. On mesure cette quantité en décolorant exactement à nouveau la liqueur bleue avec un volume convenable d'hydrosulfite mesuré avec une burette.

La valeur en oxygène de l'unité de volume de la solution d'hydrosulfite est déterminée, soit en établissant le volume nécessaire pour transformer en oxydure et décolorer un volume connu d'une solution titrée de sulfate de cuivre ammoniacal, soit en répétant le dosage avec une eau dont on connaît la richesse en oxygène.

Toute l'opération se fait dans une atmosphère d'hydrogène et dans un appareil permettant d'empêcher absolument l'accès de l'air.

Les détails de cette méthode ont été étudiés avec le concours de M. Ch. Rostin.

Ce procédé peut s'appliquer au dosage de l'oxygène fixé sur l'hémoglobine du sang. Il a servi, entre autres, au Dr Quinquaud, élève de Schützenberger, dans d'importantes recherches qu'il a faites de chimie pathologique.

Lorsqu'on opère dans un milieu rendu acide par un acide faible, tel que l'acide acétique, l'acide cyanhydrique, l'acide carbonique, l'hydrosulfite décoloré le carmin d'indigo au moment précis où le réducteur a absorbé la moitié de l'oxygène dissous. L'autre moitié n'agit plus que très lentement sur de nouvelles proportions d'hydrosulfite. Au contraire, dans un milieu tiède et alcalin, la totalité de l'oxygène entre en jeu pour oxyder l'hydrosulfite.

Dans le cours de ces recherches, Schützenberger avait remarqué

que l'indigotine est transformée en indigo blanc, en présence de chaux éteinte ou d'un alcali, par l'hydrosulfite de sodium plus rapidement que par tout autre agent réducteur. De là l'idée d'appliquer l'hydrosulfite au montage rapide de cuves d'indigo destinées à la teinture en bleu solide.

Pour cela, on chauffe vers 60° de l'indigo broyé à l'eau, avec une quantité suffisante d'hydrosulfite débarrassé de zinc par un excès de lait de chaux. On obtient ainsi, en quelques instants, une dissolution alcaline très concentrée d'indigo blanc qu'il suffit de verser en proportion convenable dans la cuve de teinture pour constituer un bain propre à servir à la teinture de la laine et du coton en bleu solide. Lorsque le bain est affaibli par les trempes successives de la fibre, on le remonte de la même manière, afin de le maintenir au degré voulu.

L'indigo réduit à l'hydrosulfite peut également servir à l'impression sur étoffe de coton à l'aide du rouleau gravé en creux.

Ce sont là deux perfectionnements notables, entrés dans la pratique, de méthodes connues, pour l'élaboration desquels M. F. de La Lande a travaillé très utilement avec Schützenberger.

Cette activité si grande et si féconde fut interrompue en 1870 par les événements de l'année tragique doublement douloureuse pour un Alsacien.

Schützenberger, qui avait quitté Paris au commencement des vacances, y revint dès que la ville fut menacée d'investissement; il avait demandé à son ami Gautier d'en faire autant, et tous deux se mirent eux et leur laboratoire à la disposition de la Défense nationale. Schützenberger, tout en montant la garde aux remparts quand son tour venait, s'occupa particulièrement de la fabrication du salpêtre en faisant lessiver les vieux plâtres et la terre des caves de Paris. En accomplissant son devoir et en cherchant à se rendre utile dans une œuvre patriotique, il luttait contre le découragement et les appréhensions, comme la plupart de ceux qui étaient venus s'enfermer dans la ville assiégée, avec une bonne volonté infinie et un esprit de sacrifice dont il est malheureux qu'on n'ait pas su tirer un meilleur parti.

Quand la paix fut signée et les jours de la Commune, plus douloureux encore que la guerre étrangère, passés, Schützenberger se remit au travail avec son ardeur accoutumée, continuant l'étude de l'emploi de l'hydrosulfite de sodium, découvrant une combinaison cristallisée du brome avec l'éther; c'est alors aussi qu'il analysa les produits de la digestion de la levure de bière avec l'eau, y

NOTICE SUR PAUL SCHUTZENBERGER.

signalant des phosphates, une matière gommeuse à base de la gomme arabique, la leucosine, la tyrosine, la méthine, la sarcosine, de l'alcool et de l'acide carbonique, la formation préalable d'un sucre décomposé.

Ces résultats sont intéressants; plusieurs d'entre eux d'ailleurs signalés par M. Béchamp. Ce qui leur a le plus d'intérêt, c'est qu'ils ont acheminé l'auteur de la découverte de la décomposition des matières albumineuses à des travaux les plus importants et celui de tous, jusqu'alors, le plus de lumière sur ce sujet difficile. Le commencement, en effet, à 1875; mais il fut poursuivi, avec la persévérance qui caractérisait son auteur, pendant bien des années.

En 1876, après la mort de Balard, Schützenberger remplaça son ancien maître dans la chaire de chimie au Collège de France. C'est dans cet établissement qu'il continua son activité, pourvu d'un laboratoire d'abord assez modeste, dans les bâtiments principaux, dont il fut plus tard obtenu le désaffectement de manière à être en mesure d'y recevoir les élèves qui venaient lui demander de travailler sous sa direction.

Il put ainsi poursuivre ses belles et longues recherches sur les matières albuminoïdes qui exigèrent une somme d'expériences et d'analyses vraiment effrayante et qui l'occupèrent pendant plus de quinze ans.

Il parvint à résoudre l'albumine par l'action de l'eau de baryte à des températures plus ou moins élevées, en ammoniaque, acide carbonique et acide oxalique et en une série de matières cristallisables, qu'il réussit à séparer et dont il put faire l'analyse sans rien laisser de côté, de manière à donner une idée nette, si ce n'est de la constitution même des matières albuminoïdes, dans le sens qu'on attache d'habitude à ce mot, au moins de la nature des différents groupements qui les composent, établissant ainsi, comme il le dit lui-même, « sans le secours d'aucune hypothèse et par la seule interprétation des données de l'expérience, une équation ayant pour premier membre la matière albuminoïde à étudier et, pour second membre, la somme de tous les termes de la réaction ».

Pour cela, il appliqua l'analyse organique élémentaire, non seulement à des composés définis, mais encore à certains mélanges très difficilement séparables, de corps homologues, trouvant ainsi le moyen d'établir le sens général du dédoublement, même alors que des difficultés insurmontables s'opposaient à l'isolement com-

plet des principes immédiats mélangés. L'emploi de la baryte a le grand avantage, tout en réalisant un dédoublement complet, de permettre l'élimination facile du réactif au moyen de l'acide sulfurique.

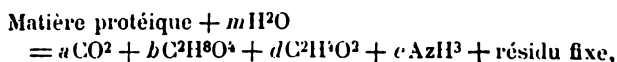
Quelle que soit la matière albuminoïde à étudier, 100 parties de la matière séchée sont chauffées dans un autoclave avec 300 à 400 parties d'hydrate de baryte cristallisé et 400 ou 500 parties d'eau. La température du bain d'huile qui sert à chauffer l'appareil est maintenue à 200 ou 210° pendant 48 heures au moins. Après le refroidissement, on ne constate aucune pression à l'ouverture du cylindre.

Pour une matière protéique quelconque, on trouve dans le vase, dans lequel s'est effectuée la décomposition, une solution jaune clair tenant en dissolution de l'ammoniaque libre et un dépôt blanc grisâtre formé par un mélange d'hydrate de baryte cristallisé, de carbonate, d'oxalate et d'un peu de sulfate de baryte. On dose successivement l'ammoniaque libre, l'acide carbonique du carbonate de baryte, l'acide oxalique de l'oxalate. La baryte restée en solution est exactement précipitée par l'acide sulfurique et le liquide filtré, évaporé dans le vide à sec. L'eau qui distille contient de l'acide acétique qu'on dose. Le résidu de l'évaporation à sec est pesé et soumis à l'analyse élémentaire, bien que ce soit un mélange complexe.

Grâce à ces données, on peut établir une équation qui fixe le sens de la réaction.

La somme des poids des produits obtenus : acides carbonique, oxalique, acétique, ammoniaque, résidu fixe, est supérieure au poids de la matière mise en expérience. L'excès représente l'eau fixée pendant la décomposition.

On a ainsi l'équation :



dont toutes les données sont fournies par l'expérience; les coefficients m , a , b , d , e varient d'une espèce de matière protéique à l'autre, mais sont constants pour une même substance. Ces coefficients constituent donc une caractéristique de chaque corps, d'autant plus importante qu'ils dépendent uniquement de la structure intime, de la constitution du composé.

Les remarques générales suivantes ressortent immédiatement des expériences :

A chaque molécule d'acide carbonique ou d'acide acétique cor-

tallisations répétées dans ces liquides, on est arrivé, après des essais persévérants et prolongés, à la séparation complète des produits. Ces séparations étaient d'autant plus difficiles que les corps mélangés formés, comme il a été dit plus haut, homologues souvent très voisins, offrent des propriétés physiques et chimiques et des solubilités peu différentes. Or, pour reconnaître la pureté des produits, les points de fusion ne pouvant être employés dans ce cas, contrairement à ce qui arrive le plus souvent, on n'a eu d'autre ressource que l'analyse élémentaire, et il en a fallu, pour arriver au résultat, plusieurs centaines.

A côté des homologues de la leucine, répondant à la formule générale $C^mH^{2m+1}AzO^2$, Schützenberger a isolé des corps qu'il appelle *leucéines*, dont la formule générale est $C^mH^{2m-1}AzO^2$ et qu'il considère comme des anhydrides d'acides amidés $C^mH^{2m+1}AzO^2$ dont il a d'ailleurs isolé quelques termes. Les leucéines se trouvent dans le mélange en quantités correspondant à celles des leucines, car l'analyse du mélange conduit à la formule brute $C^mH^{2m}Az^2O^4$.

Il y a enfin des corps dont la composition correspond à la formule générale $C^mH^{2m}Az^2O^5$ et qu'il considère aussi comme des anhydrides des oxyacides amidés, formés avec élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'oxyacide.

Sur ces données et sur les quantités des divers produits obtenus, Schützenberger s'appuie, pour construire une formule de la matière protéique étudiée, dans laquelle les divers groupements isolés par voie d'hydratation sont reliés entre eux sous forme d'amides avec perte des éléments de l'eau.

Cette formule et ses analogues rendent parfaitement compte de ce qui se passe au moment de la dislocation de la molécule protéique, tant au point de vue qualitatif qu'au point de vue quantitatif; mais on ne peut leur attribuer une valeur absolue au point de vue de l'arrangement des divers groupes qui y entrent. Elles sont avant tout des représentations commodes des résultats analytiques. Elles n'en ont pas moins une grande valeur en nous fournissant la première idée nette sur la constitution générale des matières albuminoïdes et sur la manière dont a pu s'opérer leur synthèse dans l'économie végétale ou animale.

Dans ces formules, pour des raisons de simplicité, Schützenberger n'a pas fait entrer les produits de décomposition de l'albumine qu'on ne rencontre qu'à faibles doses, tels que la tyrosine, la tyro-leucine ($C^5H^{11}AzO^2$), composé découvert et étudié par lui, ainsi que l'acide glutinique $C^5H^7AzO^3$, et le soufre contenu dans l'albu-

temps du chlorure de pyrosulfuryle. Ce n'est d'ailleurs pas le seul procédé de préparation du chlorure de carbonyle indiqué par Schützenberger pour obtenir ce corps en l'absence de la lumière solaire; le passage d'un mélange d'oxyde de carbone et de chlore sur la mousse de platine chauffée à 400°, ou d'un mélange d'acide carbonique ou d'oxyde de carbone avec de la vapeur de tétrachlorure de carbone sur de la ponce chauffée à 400°, et enfin l'action de l'oxyde de zinc à 200° sur le tétrachlorure de carbone en vase clos, lui ont également fourni ce composé devenu si important pour la production de nombreuses matières colorantes et pour la préparation des éthers carboniques des phénols.

Sans pouvoir apprécier ici tous les travaux de notre ami, dont on trouvera d'ailleurs plus loin l'énumération dans la liste qui accompagne cette notice et qui a été dressée par M. Boudouard, nous mentionnerons encore parmi les recherches de chimie organique un travail d'ensemble sur les carbures d'hydrogène contenus dans le pétrole du Caucase. Après avoir enlevé par l'action de l'acide sulfurique de Nordhausen une partie formée de termes appartenant soit à la série aromatique, soit à la série térébénique, on a en main une portion formée presque exclusivement de carbures ayant les propriétés générales des hydrocarbures saturés de la série grasse, mais différant de ceux-ci par leur composition. Ils répondent à la formule C^mH^{2m} et non à la formule C^mH^{2m+2} . Ce sont donc des hydrocarbures cycliques. Schützenberger pour rappeler à la fois les analogies qu'ils ont avec les hydrocarbures paraffiniques et les différences qui les en séparent, les a nommés *paraffènes*. Ces paraffènes ont été depuis étudiés par M. Markownikoff et par d'autres savants russes qui sont parvenus à préciser leur nature tout en restant dans les données établies par leur prédécesseur.

L'action du sodium à 200° sur le benzène lui a aussi fourni des résultats intéressants. Dans cette réaction, il y a fixation d'hydrogène sur le métal alcalin, ce qui est prouvé par le dégagement de ce gaz qui se produit par l'action de l'eau ou de l'alcool sur la masse brune qui reste dans les tubes après une durée assez longue du chauffage. La quantité d'hydrogène est double de celle que devrait fournir le métal employé.

Le benzène se trouve transformé en diphenyle, diphenylbenzène et en carbures plus condensés liquides ou solides. Il y a en outre une poudre brune, insoluble dans tous les dissolvants et qui donne

à l'analyse des nombres conduisant d'une façon constante à la formule $(C^6H^3)^n$.

Avec le potassium, l'action est plus rapide; au bout de 48 heures le contenu du tube est transformé en une masse jaune qui par l'alcool fournit notablement *moins* d'hydrogène que n'en donnerait le métal employé, mais qui avec l'acide chlorhydrique donne précisément la quantité d'hydrogène correspondant au potassium. On trouve, dans le produit, des carbures moins riches et des carbures *plus* riches en hydrogène que le benzène, notamment un carbure liquide bouillant à 236° , qui, d'après sa composition et sa densité de vapeur, est un tétrahydrure de biphényle. Il est accompagné d'autres produits hydrogénés de la condensation du benzène. Le mélange des hydrocarbures, après traitement à l'acide chlorhydrique renferme le carbone et l'hydrogène dans les mêmes rapports que le benzène.

Ne pouvant pas mentionner ici les nombreux travaux de Schützenberger, qui témoignent cependant tous de son extraordinaire puissance de travail et de l'originalité de ses recherches dans les sens les plus divers, nous citerons seulement les plus saillants et ceux dans lesquels ses expériences le conduisent à formuler des principes nouveaux.

Il en est ainsi de celui dans lequel il décrit un radical platinostannique obtenu de la façon que voici: un alliage de platine (1 partie) et d'étain (4 parties) grenailé après fusion et traité par l'acide chlorhydrique étendu, pour dissoudre l'excès d'étain, laisse un résidu formé de minces paillettes cristallines ressemblant à du graphite. Ces paillettes ne sont autre chose que le chlorure d'un radical platinostannique. En les épuisant par l'eau ammoniacale, on leur enlève le chlore et on les transforme en un hydrate correspondant du même radical.

En réduisant cet hydrate par un courant d'hydrogène à chaud, on obtient le radical libre Pt^2Sn^3 , qui par oxydation directe donne l'oxyde $Pt^2Sn^3O^3$. Ces corps ont des propriétés catalytiques remarquables, analogues à celles de la mousse de platine.

Leur existence offre un intérêt d'un autre ordre. En général les alliages métalliques se comportent, sous l'influence des réactifs dissolvants, comme des mélanges des métaux constituants; ceux-ci donnent chacun pour son compte le composé salin qu'il donnerait s'il était isolé.

La transformation de l'alliage platinostannique en un chlorure, en hydrate, un oxyde, montre que l'union peut persister même

dans les combinaisons obtenues après la dissolution et qu'ici l'alliage est une véritable combinaison dissoute dans l'excès d'un des deux métaux et qui peut être isolée par l'action d'un dissolvant. Elle constitue un véritable radical métallique complexe.

Le platine lui a encore fourni l'occasion d'étudier ce qu'il a appelé la *diffusion sèche*. Il avait remarqué que quand on dirige un courant de cyanogène sur de la mousse de platine chauffée au rouge sombre dans un tube, on voit se dégager de l'azote et se former un carbure de platine noir, infusible, insoluble, dont la composition répond à la formule C^2Pt .

L'acétylène est de même décomposé facilement au rouge sombre par la mousse de platine. Celle-ci foisonne considérablement et forme rapidement un bouchon qui obstrue le tube dans lequel on opère. Ce qui est remarquable c'est que la masse charbonneuse contient du platine partout, mais d'autant moins qu'on s'éloigne davantage de la place initiale de la mousse. Le platine en décomposant l'acétylène en noir de fumée et hydrogène, avec dégagement de chaleur, se déplace de manière à se répandre sans le secours d'un mélange mécanique dans le charbon déposé.

Le fer donne quelque chose de tout à fait analogue, et lorsqu'on fait passer les vapeurs de certains pétroles dans un tube de fer vide, chauffé au rouge sombre, on constate souvent au point de contact de la vapeur avec les parois du métal chaud, la formation rapide d'un bouchon de noir de fumée qui obstrue le tube. Toute la masse du charbon, même celle prise au centre du bouchon, est fortement imprégnée du fer qui a voyagé des parois internes vers le centre.

M. Colson, ancien élève de M. Schützenberger, a étudié avec lui ou sur ses conseils les faits précédents et les lois de la diffusion sèche. Celles-ci, ont reçu un développement remarquable à la suite des travaux de M. Roberts Austen et de M. Osmond, qui ont montré le rôle important que joue la diffusion des solides dans l'étude des métaux et des alliages.

C'est encore, pour une partie avec M. Colson, que Schützenberger a étudié une série de combinaisons carbosiliciées. Il a reconnu que l'azoture de silicium découvert par Wöhler et obtenu en chauffant du silicium dans un creuset brasqué, est en réalité le type d'une série de corps ternaires renfermant du carbone. Mais le carbone y est dissimulé au point que l'oxygène n'agit pas sur lui au rouge. Il faut pour le brûler, l'action du chromate de plomb. Le

dosage des trois éléments, silicium, carbone et azote, conduit à la formule $(\text{Si}^2\text{C}^2\text{Az})^2$. L'action du cyanogène sur le silicium chauffé au rouge blanc donne un autre moyen de préparer le même composé et corrobore la formule indiquée.

Avec l'acide carbonique, on obtient un corps répondant à la formule $\text{Si}^2\text{C}^2\text{O}^2$, dans lequel le carbone est aussi bien dissimulé que dans le précédent.

Schützenberger a interprété cette passivité du carbone en admettant l'existence d'un radical carbo-silicium, qu'il a réussi depuis à isoler et qui donne aussi des combinaisons avec le soufre.

Il faut ajouter que la combinaison du carbone et du silicium ne se fait pas toujours dans le rapport des poids atomiques, car il existe un composé répondant à la formule $\text{Si}^2\text{C}^3\text{O}^2$.

C'est dans cette série de recherches que Schützenberger et M. Colson ont montré que le silicium n'émet pas de vapeurs au rouge blanc et que sa volatilisation apparente doit être rapportée à l'existence d'un azoture de silicium volatil.

Schützenberger a signalé aussi le fait curieux de l'existence de modifications allotropiques de certains métaux, tels que le cuivre, l'argent et le plomb, modifications obtenues en électrolysant par un courant faible des solutions de sels de ces métaux. Ces modifications sont surtout caractérisées par leur grande oxydabilité; peut-être aurait-on affaire, non à des métaux purs, mais à des hydrides métalliques? Toutefois, il a été constaté que le cuivre allotropique, chauffé à 140° dans un tube scellé en présence de l'eau, se transforme en cuivre ordinaire sans dégagement aucun de gaz.

On lui doit des observations intéressantes sur la détonation de mélanges d'hydrogène et d'oxygène, ce dernier étant en grand excès 9 d'O. pour 1 d'H. env. Il a reconnu que, dans un eudiomètre très allongé enflammé par la partie supérieure, la combustion ne se propage que lorsque la longueur de la colonne gazeuse est comprise entre deux limites, l'une maxima, l'autre minima. Dans les mélanges d'oxygène avec des hydrocarbures tels que le méthane, l'éthylène, l'acétylène, l'éthane, en général la combustion ne se propage pas lorsque la dose d'oxygène est inférieure à celle qui donnerait volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

L'oxydation de l'éthylène, qui se produit lorsqu'on fait passer dans un tube chauffé au rouge sombre, un mélange de 1 vol. d'éthylène avec moins d'un vol. d'oxygène fournit des quantités notables d'oxyde de méthylène ou méthanal.

En isolant le carbone de la fonte blanche dans un milieu aqueux par l'action du sulfate de cuivre sur la fonte réduite en poudre et séparant le cuivre déposé de la matière carbonée par l'action du chlorure ferrique, Schützenberger a isolé une matière qui ne renferme pas seulement du carbone, mais en même temps de l'hydrogène et de l'oxygène. L'analyse de ce produit conduit à la formule $C^{11}H^6O^3$, qui rapprocherait cet hydrate de la série de l'acide graphitique de Brodie.

L'acide azotique pur attaque énergiquement cet hydrate de carbone et le transforme intégralement, avec dégagement de vapeurs nitreuses, en une substance amorphe, colorée en rouge brun, soluble dans l'acide azotique, l'alcool, les alcalis et l'ammoniaque et même l'eau pure. Les sels alcalins neutres la séparent de cette dernière solution.

Ce produit a une composition répondant à la formule $C^{22}H^{17}(AzO^2)O^{11}$. Il y a donc eu à la fois nitration, oxydation et hydratation.

Il est intéressant de voir se former, dans l'attaque de la fonte blanche par le sulfate de cuivre, un hydrate de carbone analogue jusqu'à un certain point à ceux qui se produisent dans les végétaux par la réduction chlorophyllienne de l'acide carbonique. M. Bourgeois, répétiteur à l'Ecole Polytechnique, a aidé Schützenberger dans ce travail.

Dans ces derniers temps, Schützenberger s'était attaqué au problème difficile et fort intéressant à la fois tant au point de vue pratique qu'à celui de la philosophie de la science, de la séparation des terres rares.

Il n'était pas homme à se laisser arrêter ou conduire aveuglément par les idées ayant généralement cours dans les sciences ; il semble au contraire, tout en marchant avec le progrès, qu'il eût une certaine défiance pour les notions reçues. Il n'y avait aucun inconvénient à cette disposition d'esprit, car il était, ainsi que l'a fait voir le résumé que nous venons de donner de ses travaux, un excellent expérimentateur et, comme tous les chimistes dignes de ce nom, il donnait en tout à l'expérience le dernier mot. Ses interprétations, que parfois on aurait pu regarder comme hasardées, n'étaient qu'un effort pour traduire en une théorie les résultats de ses analyses.

Il fut visiblement porté par ses dernières recherches, sur lesquelles il était loin d'avoir dit le dernier mot et que malheureusement la mort vint soudainement l'empêcher de terminer, à

admettre deux hypothèses entre lesquelles on ne voit pas nettement celle qu'il avait choisie, ce qui rend bien probable que son choix n'était pas fait : celle de la variabilité des poids atomiques des éléments, et celle de l'existence de familles étroites d'éléments ayant très sensiblement les mêmes propriétés, avec des poids atomiques pouvant être notablement différents.

Ce qui est certain, c'est qu'il fit dans ses dernières années un effort considérable, et peut-être excessif, pour arriver à la solution de la question et que ce travail acharné, ainsi que les attaques dont ses publications furent l'objet et la préoccupation qu'elles lui donnèrent ont pu contribuer à abrégier sa vie. Lui dont la maigreur vigoureuse et active semblait défier les années et la maladie, il fut atteint subitement alors qu'il se délassait en travaillant dans son jardin et tomba sans perdre connaissance, même un instant, et en conservant la préoccupation d'épargner des inquiétudes aux siens et de les rassurer, alors qu'il se sentait sérieusement atteint. Il demanda qu'on le laissât couché où il était et ce ne fut qu'au bout d'un temps assez long qu'on put le décider à se laisser emporter et mettre au lit. Quand au bout de très peu de jours les symptômes fâcheux qui accompagnaient souvent les congestions se furent calmés, sa famille et ses amis furent en droit de croire que son rétablissement serait complet. C'est le sentiment que j'avais lorsque je le vis peu de jours après sa chute, dès qu'il fut en état de me recevoir. Mais lui, il avait senti que l'atteinte était grave : « J'ai été fauché », me dit-il. Et comme je lui parlais de sa prochaine guérison, en insistant seulement sur les précautions et le repos relatif qu'il devait prendre désormais : « Si je ne dois plus jamais travailler, j'aime autant mourir tout de suite. » Son vœu ne devait être que trop bien exaucé. Après une convalescence excellente qui lui permit au bout de quelques jours de marcher en s'appuyant simplement sur une canne, on le jugea assez bien pour quitter Paris et s'acheminer, en faisant d'abord un arrêt chez l'un de ses fils, Léon, directeur d'une usine à Mézy-sur-Seine, vers sa petite propriété de Saint-Briac, en Bretagne, où il passait habituellement ses vacances au bord de la mer pêchant, chassant et faisant de la peinture. Mais à Mézy, après quelques journées excellentes, il eut encore coup sur coup deux fois et fut ainsi soustrait comme il le désira à cette inactivité qu'il craignait plus que toute autre chose.

Ses obsèques eurent lieu à Paris, au milieu d'un concours considérable d'amis et d'élèves tous profondément émus du coup qui venait de les atteindre si douloureusement. Schutzenberger avait exprimé à sa famille le désir, bien d'accord avec sa modestie habi-

tuelle et avec sa répugnance pour tout ce qui pouvait sentir l'apparat, qu'il n'y eût pas de discours sur sa tombe. M. A. Gautier fut seulement prié de dire quelques paroles, au nom de ses amis, en insistant sur les qualités morales de l'homme plus que sur ses travaux et il s'acquitta de sa tâche avec beaucoup de cœur, et une éloquence émue, comme on pouvait l'attendre d'un ami de si longue date.

Il y avait en effet chez Schützenberger, à côté du savant éminent, du travailleur infatigable et passionné, un homme d'une extrême bonté et d'une parfaite modestie. On l'a bien vu dans tout le cours de sa vie ; jamais il n'a rien fait pour se mettre en avant et toute sa carrière s'est faite par un labeur assidu et sans qu'il sortit pour ainsi dire du laboratoire. Il était parfaitement bon et accueillant pour les jeunes et la simplicité de ses habitudes, de même que son ardeur au travail et le sérieux avec lequel il remplissait les tâches qu'il avait acceptées étaient pour eux un exemple et un encouragement des plus précieux.

On peut, pour le montrer, faire appel au souvenir de n'importe lequel de ses nombreux élèves. M. Colson, examinateur de sortie à l'Ecole polytechnique, qui fut l'un d'eux et son collaborateur dans plusieurs travaux importants, a bien voulu fixer pour nous le récit de sa première entrevue avec lui et les impressions qu'elle lui a laissées : « Ce fut à la fin de l'année 1875, que je vins au laboratoire de la Sorbonne ; un élève m'indiqua le directeur, un homme à tournure énergique qui fumait sa pipe en travaillant à une table centrale, au milieu de nombreux élèves ; son long tablier qui avait été vert était criblé de taches d'acides. C'est M. Schützenberger que je désire voir, répétais-je. Mais le voilà en personne, reprit-il, en le désignant d'un geste vil. Habitué à l'air imposant et solennel de M. Fremy, me rappelant son laboratoire rangé, ciré, calme, où le maître isolé vous recevait avec une politesse exquise, mais un peu cérémonieuse, je ne pouvais m'imaginer un chef si peu différent de ses élèves, et tout droit, je me dirigeai vers un monsieur grave, d'aspect bienveillant et correct, qui allait sortir. C'est bien à M. Schützenberger que j'ai l'honneur de parler ? lui demandai-je. Non pas ; le voilà ! et M. de Clermont, à qui je m'adressais, étendit le bras vers la table centrale.

« J'étais décontenancé, car M. Schützenberger avait tout vu.... Il n'y avait plus de place au laboratoire ; j'arrivais trop tard.

« Néanmoins, M. Schützenberger me retint. On m'installa provisoirement à la laverie en attendant que quelques vocations d'ardents débutants eussent subi l'épreuve du feu et des acides.

Après un stage de quelques années dans l'industrie, je revins une seconde fois au laboratoire de M. Schützenberger, qui était devenu professeur au Collège de France. Cette fois encore, la place manquait ! Je n'oublierai jamais avec quelle tranquille simplicité et quel désintéressement plein de grandeur, M. Schützenberger pria son fils Léon, aujourd'hui chimiste distingué, de me céder sa place, ni avec quelle bonté il voulut bien m'associer à ses travaux. »

Des impressions et des sentiments pareils furent emportés par tous ses élèves et cette familiarité indulgente n'eut jamais pour effet de diminuer le respect de ceux-ci pour le maître : ils le sentaient trop au-dessus d'eux par le travail, l'intelligence, la science, le caractère, pour qu'ils fussent tentés de manquer de respect à son égard et d'oublier la distance qui les séparait du maître.

Lorsqu'il fut, au moment de la création, par la Ville de Paris, de l'Ecole municipale de physique et de chimie industrielle, nommé directeur, il apporta, dans cette œuvre qu'il poursuivait avec tant de succès, les mêmes qualités de travail et de bonté ; peut-être même pourrait-on reprocher à sa bonté d'avoir été quelquefois trop indulgente. Quoi qu'il en soit, l'établissement a prospéré sous sa direction et il en est sorti déjà un grand nombre de chimistes et quelques physiciens dont beaucoup sont entrés dans la voie de l'industrie pour laquelle ils étaient préparés, et dont quelques-uns se sont tournés du côté de la science et y feront certainement honneur à leur maître. Les uns comme les autres conservent un souvenir respectueux et reconnaissant à celui-ci.

Ils se sont réunis avec les professeurs de l'Ecole, les membres du Conseil, et, avec le concours du Conseil municipal, ils ont réuni la somme nécessaire pour faire exécuter en marbre un buste du regretté directeur afin de l'offrir à l'Ecole comme un témoignage de leur gratitude. Ce buste, fait avec beaucoup de talent, par M. G. Urbain, ancien élève de l'Ecole et aussi bon chimiste que statuaire, reproduit d'une manière frappante, quoique fait après la mort du modèle, les traits de celui-ci et son expression à la fois sérieuse et douce, fine et animée ; l'artiste n'ayant eu qu'à faire appel à ses souvenirs et à reproduire ce qu'il avait vu cent fois pendant les leçons auxquelles il avait assisté. Sa mémoire et son cœur l'ont bien inspiré, et le beau buste qu'il a fait conservera à l'Ecole de physique et de chimie la vivante image de celui qui avait trouvé le moyen, tout en poursuivant des recherches absorbantes, de lui consacrer une si grande partie de sa vie et de lui léguer une impulsion heureuse et féconde.

Il semblait qu'une telle tâche dût suffire et au delà à l'activité d'un homme. Schützenberger y ajouta bien autre chose encore. S'il passait au laboratoire de longues journées, y retournant même souvent après son repas du soir pour y terminer quelque travail qui le préoccupait particulièrement, il veillait encore chez lui une partie de la nuit; c'est ainsi qu'il a pu rédiger les nombreux et importants ouvrages dont on lui doit la publication.

Nous citerons seulement les suivants : Un *Traité de chimie appliqué à la physiologie et à la pathologie animale*, publié en 1863; un *Traité des matières colorantes*, publié sous les auspices de la Société industrielle de Mulhouse, et qui comprend l'histoire chimique des matières colorantes, leurs applications à la teinture et à l'impression des tissus, l'étude des fibres textiles, des épaississants et des mordants (1867). Cet ouvrage important, qui resta longtemps le recueil le plus complet des connaissances acquises sur les matières colorantes, fut le résultat du séjour à Mulhouse de Schützenberger, de son contact perpétuel et de sa collaboration avec les fabricants de cette ville industrielle, ainsi que de ses travaux personnels. Comme cela arrive de tout ouvrage fait avec autant de soin et de compétence, il reste un monument qui fixe l'état de la science et de la pratique au moment de sa publication.

Un *Traité complet de chimie générale*, dont les sept volumes renferment, sous une forme toujours originale, quelquefois inattendue, une abondance extrême de renseignements sur la chimie minérale et sur la chimie organique.

C'est la condensation de l'enseignement de l'auteur dans les diverses chaires qu'il a occupées, de ses longues réflexions, de sa vaste expérience.

Cet ouvrage important a été complété encore après la mort de l'auteur par la publication faite par les soins de M. Boudouard, son préparateur au Collège de France et son collaborateur dévoué, des Leçons de Chimie générale professées au Collège de France pendant les dernières années et qui comprennent les généralités de la Chimie et ce qu'on a appelé la *Chimie-physique* (Doin, 1897). On peut y voir toute l'élasticité de l'esprit du savant professeur; il se sent à l'aise sur ce terrain qui n'est pas celui de ses recherches habituelles, comme au milieu de ceux qui se rapprochent davantage de ses travaux de laboratoire; on peut dire que rien de ce qui touche à la Chimie ne lui est resté étranger.

Dans ce labeur étonnant, il ne restait pas de place pour la recherche de la popularité et des récompenses extérieures; aussi bien l'extrême modestie et la réserve naturelle de Schützenberger

Ils l'éloignaient-elles autant que sa passion pour les entreprises scientifiques les plus ardues et les plus délicates; néanmoins, les honneurs vinrent le chercher les uns après les autres; il ne s'ennuyait pas plus de leur arrivée qu'il ne s'était préoccupé de leur absence.

Chevalier de la Légion d'honneur en 1869, il fut promu officier en 1883.

Membre de la Société chimique dès 1860, il fut à deux reprises, en 1872 et en 1884, son président.

Il remplaça Wurtz à l'Académie de médecine, en 1884.

L'Académie des sciences lui décerna en 1872 le prix Jecker et l'élut membre de la section de chimie en 1888, par un vote presque unanime, en remplacement de Debray.

Il était membre du Conseil d'hygiène depuis 1877.

Il avait été membre du jury de l'Exposition de 1889 et avait reçu une médaille d'or de la Société industrielle du Nord de la France en 1881.

Aucune des distinctions dont il fut l'objet, aucune des récompenses qu'il reçut, souvent recherchées par d'autres avec une ardeur fiévreuse, ne purent rien changer à sa manière de vivre, ni diminuer son ardeur au travail.

Il resta toujours le même jusqu'à la fin, montrant à ses amis et à ses élèves la même bienveillance, la même simplicité de sentiments et de manières. Bien plus, loin de s'enorgueillir de la multiplicité de ses travaux et des beaux résultats qu'ils lui avaient donnés, il éprouve le besoin semble-t-il de se les faire pardonner et dans la notice sur ses titres scientifiques, rédigée en 1888 à l'occasion de sa candidature à l'Académie, il va jusqu'à s'excuser d'avoir touché à tant de sujets variés. Il montre qu'il y a été conduit par les nécessités des situations diverses qu'il a occupées et par la direction des travaux pratiques d'un grand nombre d'élèves. Tout au plus plaide-t-il les circonstances atténuantes, en rappelant que beaucoup de ses travaux ont été des recherches de longue haleine, dont plusieurs se sont étendus sur bien des années.

Telle était son extrême modestie, qualité moins rare qu'on ne croit chez les hommes d'un mérite supérieur qui se jugent eux-mêmes et qui prennent comme terme de comparaison non la foule qui les entoure, mais l'idéal élevé qu'ils se sont fait à eux-mêmes et qu'ils s'efforcent d'atteindre sans jamais y parvenir.

Ils n'en réalisent que mieux un modèle digne d'être offert à l'imitation des jeunes gens qui entrent dans la carrière. Puisse-t-il y en avoir beaucoup de ceux-ci qui marchent sur les traces de

Schützenberger, qui rendent à la science et aux industries chimiques autant de services que lui, et qui conservent comme lui, au milieu des succès comme au milieu des difficultés, la même bienveillance, la même simplicité, la même énergie au travail.

On a pu dire avec raison de l'ami, du savant éminent dont nous déplorons la perte, que, s'il a eu des adversaires et des critiques, il n'a jamais eu d'ennemis. Nul éloge plus grand ne peut être fait de sa loyauté, de sa parfaite bonne foi, en même temps que de son extrême bonté.

RELEVÉ DES TRAVAUX ET PUBLICATIONS

De **Paul SCHUTZENBERGER**

Fait par M. BOUDOUARD, préparateur de la chaire de chimie minérale
au Collège de France.

Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris.

De la solubilité de la matière colorante de la garance entre 100 et 250°.

t. 43, p. 167 (en collab. avec M. Plessy).

Recherches sur la cochenille, t. 46, p. 47.

Sur quelques produits d'oxydation de la morphine sous l'influence de l'acide azoteux, t. 46, p. 598.

Recherches sur la cinchonine, t. 46, p. 894.

Sur deux nouveaux dérivés de la quinine et de la cinchonine, t. 46, p. 1065.

Recherches sur les alcaloïdes de la noix vomique, t. 46, p. 1234.

Sur un produit de l'action de l'acide azoteux sur la naphthalidamide, t. 46, p. 894 (en collab. avec M. Willm).

Recherches sur la strychnine, t. 47, p. 79.

Recherches sur la quinine, t. 47, p. 81.

Sur les dérivés benzoïques de la quinine, de la cinchonine et de la strychnine, t. 47, p. 233.

Sur les dérivés sulfuriques des alcaloïdes végétaux, t. 47, p. 235.

Sur la phthalamine, nouvel alcali dérivé de la naphthaline, t. 47, p. 82 (en collab. avec M. Willm).

Action de l'ammoniaque caustique sur les matières organiques, t. 51, p. 946.

Sur la matière colorante de la gaude, t. 52, p. 92 (en collab. avec M. Paraf).

XXXVI BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

Sur une combinaison nouvelle de brome et d'éther (éther bromuré), t. 75, p. 1511.

Action de l'iode sur quelques carbures d'hydrogène de la série aromatique, t. 75, p. 1767.

Recherches sur le pouvoir oxydant du sang, t. 76, p. 440 (en collab. avec M. Risler).

Sur l'action de l'oxygène dissous dans l'eau sur les réducteurs, t. 76, p. 1214 (en collab. avec M. Risler).

Sur la respiration des végétaux aquatiques immergés, t. 77, p. 272 (en collab. avec M. Quinquaud).

Faits pour arriver à l'histoire de la levure de bière, t. 78, p. 493.

Réponse à une réclamation de priorité de M. Béchamp, t. 78, p. 698.

Expériences concernant les combustions au sein de l'organisme animal, t. 78, p. 971.

Recherches sur les matières albuminoïdes, t. 80, p. 232.

Sur une fermentation butyrique spéciale, t. 80, p. 328.

Sur la fermentation butyrique provoquée par les végétaux aquatiques immergés dans l'eau sucrée, t. 80, p. 497.

Recherches sur le carbone de la fonte blanche, t. 80, p. 911 (en collab. avec M. Bourgeois).

Sur une fermentation butyrique spéciale, t. 81, p. 328.

Recherches sur la constitution des matières albuminoïdes, t. 81, p. 1108.

Recherches sur la constitution de la fibroïne et de la soie, t. 81, p. 1191 (en collab. avec M. Bourgeois).

Recherches sur la constitution des matières collagènes, t. 82, p. 262 (en collab. avec M. Bourgeois).

Sur un nouveau dérivé des matières albuminoïdes, t. 84, p. 124.

De l'action de l'eau sur les chlorures d'iode, t. 84, p. 389.

Sur un nouveau dérivé de l'indigotine, t. 85, p. 147.

Sur la combustion des gaz, t. 86, p. 598.

Sur la constitution de la laine et de quelques produits similaires, t. 86, p. 767.

Sur une modification allotropique du cuivre, t. 86, p. 1265.

Sur l'allotropie métallique, t. 86, p. 1397.

Recherches sur la levure de bière, t. 88, p. 287 et 383 (en collab. avec M. Destrem).

Sur la fermentation alcoolique, t. 88, p. 593 (en collab. avec M. Destrem).

Sur l'azoture de silicium, t. 89, p. 644.

Sur la composition des pétroles du Caucase, t. 91, p. 823 (en collab. avec M. Ionine).

Sur l'hydrosulfite de soude, t. 92, p. 875.

Sur le silicium, t. 92, p. 1508 (en collab. avec M. Colson).

Sur l'acide hydrosulfureux, t. 93, p. 151.

Sur le silicium, t. 94, p. 1710 (en collab. avec M. Colson).

Sur un radical métallique, t. 98, p. 985.

- Recherches sur la combustion respiratoire, t. **98**, p. 1061.
Sur quelques phénomènes d'occlusion, t. **98**, p. 1520.
Nouvelles recherches sur les matières protéiques, t. **101**, p. 1267.
Recherches sur la gélatine, t. **102**, p. 1296.
Recherches sur la synthèse des matières albuminoïdes et protéiques, t. **106**, p. 1407.
Recherches sur quelques phénomènes qui se produisent pendant la condensation des gaz carburés sous l'influence de l'effluve, t. **110**, p. 560.
Sur la condensation de l'oxyde de carbone, t. **110**, p. 681.
Recherches sur la condensation de la vapeur de benzine et de l'acétylène sous l'action de l'effluve, t. **110**, p. 889.
Nouvelles recherches sur l'effluve, t. **111**, p. 14.
Sur un sulfocarbure de platine, t. **111**, p. 391.
Sur quelques faits relatifs à l'histoire du carbone, t. **111**, p. 774 (en collab. avec M. Léon Schützenberger).
Essai sur la synthèse des matières protéiques, t. **112**, p. 198.
Sur la volatilité du nickel sous l'influence de l'acide chlorhydrique, t. **113**, p. 177.
Contribution à l'histoire des composés carbo-siliciques, t. **114**, p. 1089.
Sur quelques faits touchant l'histoire chimique du nickel, t. **114**, p. 1149.
Recherches sur la constitution chimique des peptones, t. **115**, p. 208 et 764.
Observation sur la volatilisation de la silice, à propos d'une note M. Moissan, t. **116**, p. 1230.
Recherches sur les métaux de la célite, t. **120**, p. 663.
Recherches sur les terres de la célite, t. **120**, p. 692.
Contribution à l'histoire des terres de la célite, t. **120**, p. 1143.
Recherches sur les terres contenues dans les sables monazités, t. **122**, p. 697 (en collab. avec M. Boudouard).
Sur les terres du groupe yttrique contenues dans les sables monazités, t. **123**, p. 782 (en collab. avec M. Boudouard).
Recherches sur les terres contenues dans les sables monazités, t. **124**, p. 481 (en collab. avec M. Boudouard).

Annales de Physique et de Chimie.

- Sur la composition de l'acide carminique et sur quelques-uns de ses dérivés, 3^e série, t. **54**, p. 52.
Recherches sur les alcaloïdes de la noix vomique, 3^e série, t. **54**, p. 65.
Sur quelques réactions donnant lieu à la production de l'oxychlorure de carbone, et sur un nouveau composé volatil du platine, 4^e série, t. **15**, p. 100.
Sur les matières colorantes des graines de nerpruns tinctoriaux, 4^e série, t. **15**, p. 118.
Sur un nouvel acide du soufre, 4^e série, t. **20**, p. 118.

XXXVIII BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

Sur les dérivés acétiques des principes hydrocarbonés de la mannite et de ses isomères, et de quelques autres principes immédiats végétaux, 4^e série, t. 21, p. 235.

Sur une nouvelle classe de composés platiniques, 4^e série, t. 21, p. 350.

Sur les matières albuminoïdes, 5^e série, t. 26, p. 289.

Bulletin de la Société chimique de Paris.

Répertoire de Chimie.

Recherches sur la strychnine et la quinine, P. I, p. 37.

Alcaloïdes de la noix vomique, P. I, p. 76.

Action de SO^{H}_2 sur la quinine et la cinchonine, P. I, p. 77.

Dérivés benzoïques de la quinine, cinchonine et strychnine, P. I, p. 78.

Acide carminique, P. I, p. 106.

Action de AzH^3 sur certaines matières organiques, B. II, p. 16.

Substitution des radicaux électro-négatifs aux métaux dans les sels oxygénés. Nouvelle classe de sels, P. III, p. 145.

Décomposition du benzoate d'iode par la chaleur, P. III, p. 262.

Combinaison des acides entre eux, P. IV, p. 5.

Sur l'acétate de cyanogène, P. IV, p. 153, 268.

Bulletin (2^e série).

Albumine insoluble rendue coagulable, t. 1, p. 285.

Réclamation au sujet d'un mémoire de M. Stenhouse sur les matières colorantes de la garance, t. 3, p. 274.

Sur l'outremer, t. 3, p. 455.

Matières colorantes de la garance, t. 4, p. 12.

Oxymorphine, t. 4, p. 82.

Acétonitrate de chrome, t. 4, p. 86.

Triiodophénol, t. 4, p. 102.

Produits de réduction de l'isatine, t. 4, p. 170.

Produits d'oxydation de la morphine, t. 4, p. 176.

Réclamation au sujet d'une note de M. Hoppe-Seyler sur l'albumine, t. 5, p. 163.

Préparation du méthyle, t. 5, p. 278.

Action de l'anhydride acétique sur le cellulose, l'amidon, les sucres, les matières colorantes, t. 5, p. 290.

Composition de la purpurine, t. 6, p. 353.

Fabrication du papier, t. 8, p. 460.

Cristallisation du soufre surfondu, t. 9, p. 178.

Action de l'acétate d'iode sur les hydrocarbures, t. 9, p. 345.

Composés du platine avec COCl^2 , t. 9, p. 346, 425.

Constitution de la rhamnine, t. 10, p. 1.

Sucre dérivant de la rhamnine, t. 10, p. 178.

Sur les matières colorantes des graines de nerprun, t. 10, p. 179.

Respiration des végétaux, t. **20**, p. 100 (en collab. avec M. Quinquaud).

Catéchine et dérivés, t. **4**, p. 5 (en collab. avec M. Rack).

Dosage de l'oxygène, t. **19**, p. 152; t. **20**, p. 145 (en collab. avec M. Risler).

Dosage de l'oxygène dans le sang, t. **19**, p. 241 (en collab. avec M. Risler).

Matière colorante de la garance, t. **2**, p. 218 (en collab. avec M. Schifert).

Nouveau dérivé de l'acide benzoïque, P. IV, p. 70 (en collab. avec M. Sengenwald).

Action du chlorure d'iode sur quelques substances organiques, P. IV, p. 144 (en collab. avec M. Sengenwald).

Phthalamine, P. I, p. 38 (en collab. avec M. Willm).

Albumine et matières albuminoïdes, t. **23**, p. 161, 193, 216, 242, 385, 493; t. **24**, p. 2, 145; t. **25**, p. 147; t. **45**, p. 1.

Action de l'eau sur CS_2 , t. **25**, p. 146.

Action de la baryte sur le sucre, t. **25**, p. 289.

Produits du dédoublement de l'albumine, t. **27**, p. 145.

Action de l'eau sur les chlorures d'iode, t. **28**, p. 254.

Nouveau dérivé des matières albuminoïdes, t. **28**, p. 316.

Combustion des gaz, t. **29**, p. 1.

Méthode servant à reconnaître l'anthraquinone, t. **29**, p. 49.

Combustion de l'hydrogène, t. **29**, p. 289.

Allotropie des métaux, t. **30**, p. 2.

Nouveau dérivé de l'indigotine, t. **30**, p. 227.

Constitution de la laine et des produits similaires, t. **30**, p. 568.

Réponse à M. Aronheim au sujet de l'existence des acétates d'iode et de chlore, t. **31**, p. 194.

Observations sur une note de M. Widemann relative à une modification allotropique du cuivre, t. **31**, p. 291.

Action de O et AzO sur l'éthylène au rouge naissant, t. **31**, p. 482.

Rectification, t. **32**, p. 609.

Azotures de silicium, t. **32**, p. 610.

Formation de SO_3 dans la combustion du soufre dans l'oxygène sec, t. **32**, p. 610.

Oxydation des diverses matières organiques sous l'influence de la levure de bière, t. **33**, p. 498.

Acide carminique, t. **33**, p. 498.

Composition de l'oxymorphine et de l'oxydimorphine, t. **33**, p. 498.

Azotocarbure et oxycarbure de silicium, t. **35**, p. 355.

Pétroles du Caucase, t. **35**, p. 355.

Formation d'un acide carboglucoïque, t. **36**, p. 130, 144.

Résultats d'analyse anormaux, t. **37**, p. 3.

Diverses formes du carbonate de calcium, t. **37**, p. 49.

Action du sodium sur la benzine à 200°, t. **37**, p. 50, 241.

- Sur la loi des proportions définies, t. 38, p. 98; t. 39, p. 258; t. 40, p. 513.
- Nouvel oxyde de cuivre, t. 40, p. 514; t. 43, p. 578.
- Discours prononcé aux obsèques de Henninger, t. 42, p. 547.
- Eau oxygénée, t. 43, p. 195.
- Action de la chaleur sur la tyroleucine, t. 43, p. 258.
- Sur le cyanogène, t. 43, p. 306.
- Action de la baryte sur l'albumine, t. 44, p. 578.
- Introduction à l'œuvre de J.-B. Dumas, rédigée par M. Maindron, t. 45, p. i-x.
- Obtention des leucéines artificielles, t. 46, p. 690.
- Sur le carbone de la fonte blanche, t. 23, p. 387 (en collab. avec M. Bourgeois).
- Action de la baryte sur la fibroïne de la soie, t. 25, p. 1 (en collab. avec M. Bourgeois).
- Constitution des matières collagènes, t. 25, p. 146 (en collab. avec M. Bourgeois).
- Huile volatile produite par l'action de la baryte à 150° sur l'albumine, t. 25, p. 290 (en collab. avec M. Bourgeois).
- Recherches sur les chlorures d'iode, t. 26, p. 529 (en collab. avec M. Bourgeois).
- Transport des métaux carburables, t. 34, p. 673 (en collab. avec M. Colson).
- Modifications éprouvées par la levure de bière pendant la fermentation du sucre, t. 31, p. 289 (en collab. avec M. Destrem).
- Pétroles du Caucase, t. 34, p. 673 (en collab. avec M. Ionine).

Bulletin (3^e série).

- Sur un sulfocarbure de platine, t. 5, p. 672.
- Sur quelques faits relatifs à l'histoire du carbone, t. 5, p. 669 (en collab. avec M. Léon Schützenberger).
- Sur la volatilité du nickel sous l'influence de l'acide chlorhydrique, t. 7, p. 145.
- Sur les composés carbosiliciques, t. 7, p. 460.
- Contribution à l'histoire chimique du nickel, t. 7, p. 631.
- Sur la constitution chimique des peptones, t. 7, p. 749.
- Recherches sur la constitution chimique de la peptone, t. 9, p. 189.
- Recherches sur les terres de la célite, t. 13, p. 649, 934.
- Recherches sur les terres contenues dans les sables monazités, t. 15, p. 1132 (en collab. avec M. Boudouard).
- Sur les terres rares contenues dans les sables monazités, t. 17, p. 158, 468 (en collab. avec M. Boudouard).
- Recherches sur les terres rares contenues dans les sables monazités, t. 19, p. 227, 236 (en collab. avec M. Boudouard).

Dictionnaire de chimie pure et appliquée.

Articles : Alizarine, Ammoniaque, Arsines, Bile, Bois, Brome, Carminique (acide), Caséine, Castoreum, Cellulose, Céruse, Chlore, Chlorophylle, Encre, Farine, Fermentation, Fibrine, Fibroïne, Garance, Gastrique (suc), Glucose, Glycogène, Hémoglobine, Houille, Hydrindine, Indigo, Indol, Isatine, Muréxide, Myronique (acide), Orseille, Outremer, Panification, Purpurine, Quercitrin, Rubianne, Teinture, et plusieurs autres.

Agenda du chimiste.

1884. Recherches expérimentales sur la loi des proportions définies.

1890. Chevreul (Eugène-Michel).

1892. Combinaisons métalliques de l'oxyde de carbone.

Bulletin de la Société d'encouragement.

Fabrication mécanique des filtres en papier Laurent, novembre 1877, p. 629.

Sur les différents états moléculaires des métaux, octobre 1878, p. 539.

Sur les limites de combustibilité des gaz, septembre 1878, p. 480.

Sur le moyen proposé par M. Maistrasse, pour déceler l'impureté de l'étain des étamages, mai 1881, p. 251.

Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.

Sur la garance, t. 27, p. 5.

Sur la solubilité de la matière colorante de la garance dans l'eau, à des températures comprises entre 100 et 250°, t. 27, p. 395 (en collab. avec M. Mathieu Plessy).

Sur l'acide carminique et la cochenille ammoniacale, t. 28, p. 360.

Sur l'action de l'ammoniaque sur les matières colorantes, t. 31, p. 503 (en collab. avec M. Paraf).

Sur les matières colorantes contenues dans la garance d'Alsace, t. 34, p. 70 (en collab. avec M. Schiffert).

Sur la catéchine, t. 34, p. 310 (en collab. avec M. Rack).

Sur l'histoire des couleurs d'aniline, t. 35, p. 145.

De l'outremer naturel et artificiel, t. 35, p. 97.

Sur les produits de réduction de l'isatine, t. 35, p. 323.

Sur la matière colorante de la graine de Perse, t. 35, p. 455 (en collab. avec M. Bersèche).

Revue scientifique.

Sur les matières albuminoïdes, 2^e semestre 1866, p. 97.

Revue de Physique et de Chimie et de leurs applications industrielles.

Éléments ou corps simples, 1^{re} année, p. 3 et 161.

NOTICE SUR PAUL SCHUTZENBERGER

Les actualités chimiques.

Sur les critiques formulées par M. Hinrichs sur les déterminations des poids atomiques de Stas, conférence faite au laboratoire d.
(t. 1, n° 1, 1896).

Leçons professées devant la Société chimique de Paris.

- 1^{re} Sur les matières colorantes (22 mars 1867).
- 2^{me} Sur le rôle de l'acide hypochloreux en chimie organique et sur une nouvelle classe d'anhydrides (14 avril 1868).
- 3^{me} Constitution des matières protéiques (1^{er} juin 1886).

OUVRAGES PUBLIÉS.

- I. *Traité de chimie appliquée à la physiologie et à la pathologie animale.* Un volume in-8° de 500 pages. Paris, 1863; V. Masson et fils, éditeurs.
 - II. *Traité des matières colorantes*, publié sous les auspices de la Société industrielle de Mulhouse, comprenant l'histoire chimique des matières colorantes, leurs applications à la teinture et à l'impression des tissus, l'étude des fibres textiles, des épaississants et des mordants. Deux volumes in-8° de 550 et 600 pages. Paris, 1867; V. Masson et fils, éditeurs.
 - III. *Les fermentations.* Un volume in-8° de 278 pages, publié dans la bibliothèque internationale de la librairie Germer-Baillière. Paris, 1875.
 - IV. *Eléments de chimie pour la classe de philosophie.* Un volume petit in-8° de 342 pages. Paris, 1881; librairie Hachette et C^{ie}.
 - V. *Traité complet de chimie générale.* Ouvrage en sept forts volumes grand in-8° de 600 à 700 pages. Paris, librairie Hachette et C^{ie}.
 - VI. *Leçons de chimie générale*, professées au Collège de France, publiées par les soins de M. Boudouard, préparateur de la chaire de chimie minérale du Collège de France. Un volume grand in-8° de 586 pages. Paris, 1898; O. Doin, éditeur.
-

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur la pile étalon Latimer-Clarke ; H. L. CALLENDAR et H. T. BARNES (*Proc. of Roy. Soc.*, t. 62, p. 117-152 ; 29.10.97). — Pour avoir une pile atteignant rapidement son état d'équilibre, il faut remplacer la solution saturée de sulfate de zinc habituellement employée par des crist. seulement humides du sel.

Ces crist. s'obtiennent avec une solution de ZnSO_4 chauffée à 40° au contact de ZnO , filtrée, puis maintenue au contact de sulfate mercurieux à 30° pour enlever les dernières traces de ZnO . La solution rigoureusement neutre qui est ainsi obtenue est refroidie à 0° . Les crist. qui se forment pendant le refroidissement sont prêts pour l'emploi. Les crist. sont tassés dans la pile, puis avec une baguette de verre on perce dans la masse un trou où le zinc est introduit après avoir été préalablement amalgamé.

Avec cette disposition il suffit, après un changement notable de température, de 10 minutes au lieu de plusieurs jours pour que la pile revienne à sa force électromotrice normale.

La force électromotrice de cette pile à la température t est :

$$E_t = E_{15} - 0,0012(t - 15).$$

Enfin, pour simplifier la construction, l'électrode de mercure est remplacée par un fil de platine aplati et amalgamé.

LE CHATELIER.

Décomposition électrolytique des solutions saturées ; F. NERNST (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1547-1563 ; 12.7.97). —

titre d'une conférence faite par l'auteur à la D tre que le principe qui doit guider actuellement électrolytiques consiste à attribuer aux ions l priétés des mol. électriquement neutres, e actions qui proviennent de leur charge électri cessaire à la décomposition dépend de la cor surtout quand celle-ci devient très petite par de corps peu solubles ou d'ions complexes. L. quoi, lors de la décomposition de beaucoup de sels, il se forme du gaz tonnant ; il faut ions monovalents ordinaires H et OH de l'e bivalents O, en très petite quantité du reste mine par des considérations du plus haut int tion de l'eau par les métaux.

Quelques applications des lois de l'équ combinaisons complexes inorganiques ;

(*D. ch. G.*, t. 30, p. 1804-1809 ; 26.7.97). — L'auteur étudie, à ce point de vue, le sel double préparé par Friedheim et Mozkin en concentrant un mélange de 1 mol. de bichromate de potasse et de 1 mol. d'anhydride arsénique. Il montre les conditions dans lesquelles on obtient successivement une précipitation de $K^2Cr^2O^7$, du sel double hydraté $K^2Cr^2O^7 \cdot Az^2O^5 \cdot H^2O$ puis, après disparition de $K^2Cr^2O^7$, du sel l'anhydre $K^2Cr^2O^7 \cdot Az^2O^5$ et enfin de l'acide arsénique H^3AsO^4 jusqu'à évaporation totale de la solution. — En terminant, il propose une notation simple pour représenter la composition qualitative et quantitative des solutions saturées en équilibre.

P. TH. MULLER.

Notice sur les solutions à concentration invariable ; W. MEYERHOFFER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1810-1812 ; 26.7.97). — On propose de désigner sous ce nom une classe de solutions en contact avec des pptés et qui possèdent le caractère suivant : Quand on leur enlève de l'eau à température constante ce n'est pas la solution, mais le ppté qui perd cette eau. Tant qu'il subsiste du ppté, la composition et la quantité de la solution reste constante.

C'est le cas, par ex., d'une solution à sa température de congélation : la concentration isothermique provoque la fusion de la glace. Suivent un certain nombre de propriétés de ces solutions et des courbes susceptibles de les représenter. — Il est à noter que les

solutions à concentration invariable ne sont pas nécessairement des solutions saturées; tel est le cas d'une solution ayant précipité plusieurs substances dissoutes.

P. TH. MULLER.

ques de mélanges liquides, principalement; James C. PHILIP (*Zeit. phys. Ch.*, t. 24, p. 113-117; 28.9.97). — Les expériences ont principalement porté sur des corps à constante diélectrique (K) faible, corps à grande constante diélectrique, par exemple, les alcools associés). Grâce à la relation $K = n^2$ (rapportée à une longueur d'onde infinie) on a pu appliquer les formules connues de mélange, ainsi que les formules de Gladstone et des Lorentz, sur les indices de réfraction. Pour les mélanges de corps à petite constante diélectrique les deux formules donnent le même résultat. Pour les corps à grande constante diélectrique, la formule de Gladstone est fortement diélectrique, la formule de Lorentz est bien supérieure à l'autre, sans être cependant exacte.

On a mesuré qu'on augmente la dilution des solutions (dans le benzène, le toluène), leur pouvoir diélectrique propre diminue, fait qui est en harmonie avec le degré d'association moléculaire, laquelle diminue en même temps que la concentration.

P. TH. MULLER.

Élévation du point de congélation en solution benzénique; Rosa MIHALY (*Zeit. phys. Ch.*, t. 24, p. 113-117; 28.9.97). — Le point de congélation d'une solution benzénique d'alcool ou de phénol s'élève par addition d'eau, l'auteur cherche à expliquer ces résultats en admettant des combinaisons complexes entre l'eau et le corps dissous.

P. TH. MULLER.

Réfraction et dispersion moléculaire de solutions salines très étendues, en tenant compte de la dissociation; D. DIJKEN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 24, p. 113-117; 28.9.97). — Les expériences réfractométriques ont été faites par une méthode interférentielle qui permet une grande précision. L'auteur calcule la réfraction moléculaire (mR) par la formule de Hallnachs :

$$mR = \frac{m(n - n_0)}{p} 10^3 + \frac{q}{3}.$$

m , poids mol. ou équivalent; p , poids de substance dissoute dans 1 litre de la solution; n et n_0 , indices de réfraction de l'eau et de

la solution, et, vol. mol. du sel dissous. La première partie de l'expression, $\frac{m(n-n_0)}{p}$ est une propriété constitutive ; l'expression totale mR croît très légèrement lorsque la dilution augmente ; elle est *additive*, c.-à-d. chaque ion possède une réfraction mol. spéciale qu'il conserve à l'état de combinaison.

P. TH. MULLER.

Thermodynamique de l'imbibition ; application à l'amidon ; détermination de son poids moléculaire ; H. RODEWALD (*Zeit. phys. Gh.*, t. 4, p. 195-218 ; 29.10.97). — L'auteur détermine le vol. spécif. de l'amidon plus ou moins desséché, en présence de l'eau et de l'éther de pétrole à 0° ; il en conclut la contraction qu'éprouve l'amidon en s'imbibant d'eau ; il cherche à l'aide du calorimètre à glace quelle est la quantité de chaleur dégagée ; — toutes ces données étant exprimées en fonction de la quantité d'humidité primitivement contenue dans l'amidon. En utilisant une formule de Kirchhoff, on peut en déduire la tension de vapeur à 0° de l'eau qui imprègne l'amidon ; et en appliquant la loi de Raoult sur la diminution relative de tension de vapeur, le poids mol. de l'amidon. On a trouvé ainsi $27 \times \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. L'auteur détermine également le coef. de dilatation entre 0° et 20° de l'amidon, à divers degrés d'humidité compris entre 0 et 41,5 0/0. Il calcule enfin la pression avec laquelle l'amidon sec et l'amidon complètement imbibé attirent et retiennent l'eau à 0°.

P. TH. MULLER.

Notes sur le sélénium et le tellure ; E. KELLER (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 771-777 ; 1.10.97). — Etude sur les procédés de dosage du sélénium et du tellure en présence d'un excès de cuivre.

Ces deux métalloïdes sont complètement entraînés avec l'oxyde ferrique précipité à l'ébullition par l'ammoniaque. Ils sont complètement précipités par SO_2 en dissolution chlorhydrique pourvu que le degré d'acidité soit convenable ; 30 à 50 0/0 d'un acide concentré de densité 1,157.

LE CHATELIER.

Composition et formation des boues insolubles dans le raffinage électrolytique du cuivre ; E. KELLER (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 778-782 ; 1.10.97).

Solubilité du phosphore dans l'acier ; E. D. CAMPBELL et S. C. BABCOCK (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 786-790 ; 1.10.97). — Le phosphore existe dans les aciers à deux états différents, qui se dis-

fréquent par leur inégale solubilité dans les acides. C'est surtout sous le premier de ces états qu'il serait nuisible à la qualité du métal. Pour séparer ce phosphore plus facilement soluble, les auteurs se servent d'une solution saturée de chlorure mercurique additionnée de 2 0/0 HCl de densité 1,20.

La proportion de Ph soluble dans les aciers recuits est voisine de 10 0/0; elle décroît dans les aciers trempés avec la proportion de carbone et la température de trempe.

LE CHATELIER.

Dosage du phosphore dans l'acier; R. W. MAHON (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 792-796; 1.10.97). — Modification du procédé de dosage par le molybdate ayant pour objet de le rendre plus rapide, mais ne s'appliquant pas aux aciers renfermant des quantités notables de carbone et de silicium.

LE CHATELIER.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la formation des éthers à partir des anhydrides d'acides; R. WEGSCHEIDER (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 418-433; 30.8.97). — Quand on traite par l'alcool méthylique l'hémianhydride de l'acide

hémellithique $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{matrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \diagup \text{CO} \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \text{O}$ on obtient un monoéther qui possède

la formule $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CO}^2\text{H})(\text{CO}^2\text{C}^3\text{H}^3)(\text{CO}^2\text{H})(1.2.3.)$. Ce qui le prouve, c'est que cet éther traité par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique forment l'éther triméthylque, tandis que l'acide lui-même, traité de la même manière, est transformé dans l'éther diméthylque $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CO}^2\text{CH}^3)(\text{CO}^2\text{H})(\text{CO}^2\text{CH}^3)(1.2.3.)$, comme le montre sa transformation en isophthalate diméthylque par le chauffage de son sel d'argent.

L'acide hémipinique possède aussi deux éthers monométhylques différents que l'on désigne par α et β ; l'éther α prend seul naissance dans l'action de l'anhydride sur l'alcool; mais si cette réaction se fait en présence de méthylate de sodium, quelles que soient les conditions dans lesquelles on opère, on trouve toujours de l'éther β mélangé à l'éther α . Ce dernier existe aussi sous deux formes physiquement différentes.

L. DOUVEAULT.

Sur l'équilibre chimique entre l'alcool éthylique et l'acide sulfurique ; Arthur ZAITSCHECK (*Zeit. phys. Ch.*, t. 24, p. 1-12; 28.9.97). — Les expériences ont été faites à la températ. de 45°; on peut exprimer l'équilibre (acide, alcool, eau, acide sulfovinique) par la formule de Guldberg et Wage, à la condition que l'alcool soit en excès par rapport à l'acide sulfurique et qu'on admette que ce dernier existe sous la forme d'*orthohydrate* H^6SO^6 . D'après l'auteur, ni l'alcool, ni l'acide sulfovinique ne seraient susceptibles de former des hydrates.

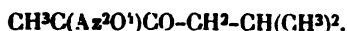
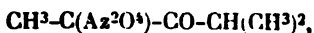
P. TH. MULLER.

Sur la glyoxylosazone provenant de l'aldéhyde formique ; H. von PECHMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2459 ; 8.11.97). — L'aldéhyde formique s'unit à la phénylhydrazine pour donner naissance à divers produits (méthylène-phénylhydrazine, etc.). — L'auteur a obtenu, en outre, de la dihydrazone glyoxylique en chauffant à 70° un mélange de phénylhydrazine (25 gr.), d'ac. acétique à 60 0/0 (1200 cc.) et de formaldéhyde à 40 0/0 (12 gr.). Rendement, 15 gr. La *glyoxylosotétrazone* $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{Az}^4$, qui en dérive, crist. en paillettes rougeâtres f. à 152°, sol. dans l'alc. et l'acétone bouillante. — L'aldéhyde glyoxylique qui s'est formée dans cette réaction provient évidemment d'une aldolisation de l'aldéhyde formique.

P. FREUNDLER.

Transformation en α -dicétones des cétones de la forme $\text{R}-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{R}$. ; M. FILETI et G. PONZIO (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 186-302 ; 12.3.97). — Nous avons parlé antérieurement de l'action de l'acide azotique sur les cétones de la forme $\text{CH}^3-\text{CO}-\text{CH}^2\text{R}$ et montré que l'oxydation attaque toujours le CH^2 voisin du carbonyle. Nous nous occupons cette fois des cétones de la forme $\text{R}-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{R}$, R étant identique à R' ou différent, l'oxydation est faite dans les mêmes conditions que précédemment. Nous ne pouvons encore dire si dans les cétones mixtes de ce genre les deux groupes CH^2 voisins du carbonyle peuvent être attaqués indifféremment, car de deux cétones étudiées, l'une, l'éthylpropylecétone, a donné les deux dicétones possibles, mais l'autre, l'éthyl-isobutylecétone, n'en a donné qu'une seule. Pour ce qui est des hydrocarbures dinitrés qui se forment pendant l'attaque, nous pouvons certifier que l'on obtient toujours le dérivé dinitré de l'hydrocarbure correspondant au radical alcoolique dont le CH^2 est oxydé.

Deux corps nouveaux crist., d'odeur camphrée, ont été obtenus :



Ces corps se dédoublent très facilement sous l'action de l'eau en dérivé dinitré et en acide gras.

Le diéthylcétone donne $\text{CH}^3\text{-CO-CO-CH}^2\text{-CH}^3$ dont la dioxime, $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^2$ forme des tables qui fondent à 172-173°; le sel de potassium du dinitroéthane est en prismes jaunes. La dipropylcétone donne $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CO-CO-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^3$ dont la dioxime est en tables blanches, f. 167-168°. L'osazone fond à 106°.

L'éthylpropylcétone donne en quantités à peu près égales $\text{CH}^3\text{-CO-CO-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^3$ dont l'osazone f. 135-136° et $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CO-CO-CH}^2\text{-CH}^3$ dont l'osazone f. 160-161°; il se fait en même temps du dinitroéthane et du dinitropropane.

L'éthylisopropylcétone donne $\text{CH}^3\text{-CO-COCH}(\text{CH}^3)_2$ dont la dioxime f. 155-158°, puis du dinitroéthane.

L'éthylisobutylcétone n'a donné que $\text{CH}^3\text{-CO-CO-CH}^2\text{-CH}(\text{CH}^3)_2$ et seulement du dinitroéthane; la dioxime f. 171-172°, l'osazone à 116°.

Sur les nitrocétones, les oxycétones, les chlorures d'acétones, les bromures d'acétones; T. ZINCKE (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 157-178; 14.9.97).—Mémoire exclusivement théorique qui paraît à être résumé.

L. BOUVEAULT.

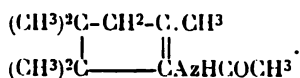
Sur la réduction des $\alpha\beta$ -cétones non saturées; C. HARRIES et Fr. HUEBNER (*Lich. Ann. Ch.*, t. 296, p. 295-328; 12.7.97). — RÉDUCTION DE L'OXYDE DE MÉSITYLE. — Ad. Baeyer a obtenu par cette récl. une huile $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}$ à laquelle Claisen a assigné plus tard la formule $\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}$ et le nom de *désoxymésityloxyde*. Plus récemment, Kerp est arrivé par une hydrogénation complète, à obtenir le *mésitylisobutylcarbinol* $(\text{CH}^3)_2\text{CH}(\text{CH}^2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}^3)\text{CH}^3$ [*Bull.* (3), t. 16, p. 1008]. Les auteurs ont traité l'oxyde de mésityle dissous dans l'alcool par l'amalg. de Na à 2,5 0/0, ou en sol. étherée par l'amalg. de Al en refroidissant au besoin. Le prod. ppal de la réaction est le *désoxymésityloxyde* de Claisen auquel les auteurs assignent la constil.
$$\begin{array}{c} (\text{CH}^3)_2\text{C-CH}^2\text{-C-CH}^3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ (\text{CH}^3)_2\text{C} \qquad \qquad \text{C-COCH}^3 \end{array}$$
 (*Bull.*, t. 16, p. 875); c'est l'*acétylpentaméthylcyclopentène* ou Δ_1 *cyclopentène-2-méthyl-4-diméthyl-5-diméthyl-1-éthanone*. Il dist. de 210 à 230°. Le prod. obt.

par $\text{Hg}^{\text{r}}\text{Na}$ fournit 2 oximes stéréoisomères, tandis que celui obt. par $\text{Hg}^{\text{r}}\text{Al}$ n'en fournit qu'un par l'action de $\text{AzH}^{\text{r}}\text{OH} \cdot \text{HCl} + \text{NaOH}$ à 100° en tubes scellés.

L'oxime- α $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{AzOH} \cdot \text{H}^{\text{r}}\text{O}$ crist. dans l'alcool en prismes orthorh. hémimorphes, peu sol. dans l'eau, fus. à $156-157^{\circ}$, peu vol. avec la vap. d'eau. Le chlorhydrate $\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{AzOH} \cdot \text{HCl} + \text{H}^{\text{r}}\text{O}$ est en lamelles hexag. f. à $124-125^{\circ}$, sol. dans le bonz., l'alc., l'éther acét., insol. dans l'éther et la ligroïne, dissoc. par l'eau. Les acides transf. cette oxime en acétylaminopentaméthylcyclopentène $\text{C}^{12}\text{H}^{21}\text{AzO}$, par transp. mol. L'oxime- β $\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{AzOH} \cdot \text{H}^{\text{r}}\text{O}$ commence à fondre à 126° , mais n'est complètement fondue qu'à 156° . Elle crist. en tables ortho- ou clinorh. à 2 axes optiques, un peu plus sol. dans l'alc. que α ; le chlorhydrate crist. dans l'alc. éthéré en tables de forme rhombique f. à $105-106^{\circ}$. Ces oximes sont accompagnées d'une huile distill. avec la vapeur d'eau, en partie sol. dans HCl ; la partie insol. est du pentaméthylcyclopenténéthanol $\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}$; la p. sol. renferme 2 bases distillant dans le vide (10 mm) à $85-95$ et $130-140^{\circ}$; la 1^{re} est la base $\text{C}^{12}\text{H}^{21}\text{AzO}$ déjà citée et décrite plus loin; la 2^e, que HCl dédouble en produisant $\text{AzH}^{\text{r}}\text{CH}_3$, est un acide à odeur camphrée, qui a sans doute pour constitution :



Acétylaminopentaméthylcyclopentène



— Ce produit de transp. de l'oxime $\text{C}^{12}\text{H}^{21}\text{AzO}$ dist. à $89-91^{\circ}$ (10 à 12 mm.); c'est une huile à odeur camphrée, incol., insol. dans l'eau. Son iodhydrate $\text{C}^{12}\text{H}^{21}\text{AzO} \cdot \text{HI}$ est crist. et f. à 170° ; le picroate est en crist. jaunes, peu sol. dans l'eau fr., sol. dans l'alc., le benz., f. à $179-180^{\circ}$. Le chloraurate est en lamelles; le chloroplatinate crist. en prismes.

Dans la transpos. par les acides de l'oxime α , il se forme, outre cette base, un composé $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$, qu'on obtient exclusivement par l'action de $\text{H}^{\text{r}}\text{SO}_4$ et par celle de HCl fumant sur $\text{C}^{12}\text{H}^{21}\text{AzO}$ à 110° . C'est une huile à od. camphrée, dist. à $190-195^{\circ}$; à $60-62^{\circ}$ (8 mm.) qui cons-

titue la *pentaméthyl-Δ¹-cyclopenténol*
$$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}(\text{OH}) \end{array} \gg \text{C}.\text{CH}_3.$$

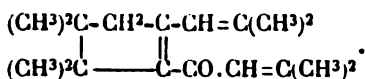
Oxydé par CrO_3 , il fournit l'*ac. tétraméthylsuccinique*.

Réduction de l'oxime. — Effectuée par le sodium sur la sol. alcool., elle fournit l'*amino-éthylpentaméthylcyclopentane* $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Az}$,

soit
$$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{AzH}_2 \end{array} \gg \text{CHCH}_3$$
 dont le *chlorhydrate*, insol. dans l'éther,

sol. dans l'eau et dans l'alc. f. à 214-215°; le *bromhydrate* crist. en tables hexag., f. à 187-188°; le *chlorplatinate* crist. en aig. jaunes, sol. dans l'eau, l'alc., l'éther.

RÉDUCTION DE LA PHORONE. — Désoxyphorone



— Ce produit, fus. à 108-109°, a été obt. par Claisen dans l'action de la poudre de zinc sur la phorone; les auteurs ont employé l'amalg. de Na. Il donne, avec l'hydroxylamine, la *combinaison* $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}.\text{AzH}_3\text{O}$ crist. en amas sphér. d'aig. fus. à 133-134°, sol. dans le benz., peu sol. dans l'alc., l'acétone, la ligr., réduisant la liq. de Fehling [voir *Bull.* (3), t. 18, p. 643]. La réduction de la désoxyphorone en sol. alcool. par la poudre de Zn et SO^2H_2 au B.-M. conduit à la *désoxyphoropinacone* $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$, crist. en aig. f. à 194-195°, sol. dans le benz., peu dans l'alcool, la ligr., l'acétone. La pinacone est accompagnée d'un prod. fus. à 22-23°, dist. à 121-122° (9 à 10 mm.), constit. sans doute l'alc. secondaire de la désoxyphoropinacone.

Le rendem. de la désoxyphorone n'est que de 11 0 0; le produit principal de la réd. de la phorone est une huile dist. à 150-160 (10 mm.) d'où se séparent des crist. de désoxyphorone; la portion non solidifiée dist. alors à 137-139° (10 mm.). Elle a pour compos. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$.

RÉD. DE LA BENZYLIDÉNAcÉTOPHÉNONE. — Le prod. obtenu par l'action de Hg^2Na sur la sol. alcool est l'*alcool second. de la benzylidénacétophénone* $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH}).\text{C}_6\text{H}_5$, huile jaunâtre dist. à 330-332°, très réfringente. Il est accomp. d'un *prod. de condens.* $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{CH}_2.\text{C}(\text{OH}).\text{C}_6\text{H}_5) \begin{array}{c} | \\ \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{CH}_2.\text{C}(\text{OH}).\text{C}_6\text{H}_5) \end{array}$, crist. en crist. incol. f. à 210-211°, sol. dans l'éther, le xylène, l'alc. amylique, peu dans le benzène, l'alc., l'ac. acét. Ce corps ne donne ni oxime ni hydrazone. Réduit par $\text{H}^2 + \text{P}$, il donne un prod. $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}$, f. à 182°.

La réd. de la benzylidénacétophénone par la poudre de Zn et ac. acét. a donné, outre la benzylacétophénone, une combia. $C^{30}H^{26}O^2$, crist. dans le xylène bouil. en fines aig. fus. à 270° .

Pour les considérations théoriques, voir le mém. orig.

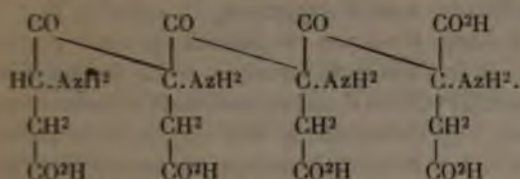
ED. WILLM.

Les acides γ -cétoniques; C. MONTEMARTINI (*Gazz. chim. ital.*, t. 227, II, p. 176; 31.8.97). — En faisant réagir l'iodure de méthyle sur l'ac. β -méthyllévulique en présence d'alcoolate de Na, ajoutant ensuite une mol. de $CAzH$ et saponifiant, l'auteur a préparé les acides α - β -diméthylglutarique et méthylsuccinique, comme produit ultime. — L'auteur, cherchant à expliquer la formation du dérivé de l'ac. succinique, a étudié le produit intermédiaire et trouvé qu'en faisant agir CH^3I sur l'ac. α ou β -méthyllévulique ou même sur l'ac. lévulique, il se forme, en présence de CH^3ONa , un nouvel acide F. $200-210^\circ$, tandis que l'ac. primitif bout à $100-110^\circ$. — Le nouvel ac. n'a pas encore été isolé à l'état pur, aussi l'auteur poursuit-il ses recherches.

G. F. JAUBERT.

Sur les acides polyaspartiques; Hugo SCHIFF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2449; 8.11.97). — En chauffant 20 h. au bain d'huile de l'ac. aspartique, l'auteur a obtenu un mélange de 4 corps: la *tétraspartide* ($C^{16}H^{14}Az^4O = 4 C^4H^7AzO^4 - 7 H^2O$), l'*octaspartide* ($C^{32}H^{26}Az^8O^{17} = 8 C^4H^7AzO^4 - 15 H^2O$), toutes deux décrites déjà par M. E. Schaal (*Ann. Chem.*, t. 157, p. 26), et les ac. *tétraspastique* $C^{16}H^{12}Az^4O^{13}$ et *octaspastique* $C^{32}H^{24}Az^8O^{25}$ correspondants. Pour séparer ces 4 corps, on épuise le produit brut 2 fois par 10 p. d' H^2O bouillante qui laisse l'octaspartide non dissoute; la liqueur filtrée abandonne, par refroidissement, la tétraspastide, puis, après concentration, successivement les 2 ac. — L'ac. *octaspastique* est transformé en ac. aspartique inactif par les alcalis ou HCl bouillants. Il forme deux sels de K ($C^{32}H^{24}K^8Az^8O^{25}$ et $C^{32}H^{24}K^8Az^8O^{25}$), ins. dans l'alc. — Le sel *cuivrique* $C^{32}H^{24}Cu^4Az^8O^{25} + 12 H^2O$ crist. en pailettes bleues. En décomposant ce sel par H^2S , on obtient l'ac. octaspastique sous forme d'un sirop qui se transforme en octaspastide vers $190-200^\circ$. Celle-ci s'unit à la phénylhydrazine en donnant une *octohydraside* $C^{80}H^{102}Az^{24}O^{17}$; poudre crist. jaune, sol. dans l'alc. chaud, f. avec décomposition vers 205° . — En chauffant l'ac. octaspastique avec de l'aniline, on obtient plusieurs combinaisons répondant aux formules $C^{32}H^{26}Az^8O^{17} + 2 C^6H^7Az$, $C^{32}H^{26}Az^8O^{17} + 4 C^6H^7Az$, etc.; finalement, il se forme des produits de condensation avec départ d' AzH^3 . — L'ac. *tétraspastique* crist.

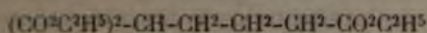
aiguilles ins. dans l'alc., peu sol. dans H_2O . Il forme un *sel* *ipotassique* à froid et un *sel tétrapotassique* à chaud. Le *sel de* $(C^{16}H^{18}Cu^2Az^4O^{13})$ est bleu et pulvérulent. La combinaison avec phénylhydrazine a pour formule $C^{16}H^{44}Az^4O^9 + 3C^6H^5.AzH.AzH^2$. L'auteur assigne à l'ac. tétraspartique la constitution suivante :



P. FREUNDLER.

Réaction du chlorure d'éthylène sur le malonate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium ; Bevan LEAN et Frédéric E. LEES (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 1062; 9.97). — En effectuant cette réaction, les auteurs ont obtenu, outre le triméthylène dicarboxyle d'éthyle et de l'hexanedioate d'éthyle diméthylate d'éthyle déjà signalés par Perkin, de l'hexanedioate d'éthyle méthylate d'éthyle et de l'hexanedioate (adipate) d'éthyle.

L'hexanoate d'éthyle méthylate d'éthyle



est un liq. bouill. à 200-205° sous 40^{mm}. Son dér. sodé, traité par C^2H^5I , fournit l'*heptanoate d'éthyle diméthylate d'éthyle* $(CO^2C^2H^5)^2-C-(CH^2)^3-CO^2C^2H^5$ b. 200-202° sous 32^{mm}.



Hydrolysé par HCl, ce dernier éther fournit l'*acide correspondant* f. 155-158° en perdant CO^2 et en se transformant en *hexanoïque-3-méthylïque* (acide α éthyladipique) fus. à 48-50°. — L'hexanoate d'éthyle méthylate d'éthyle et l'adipate d'éthyle se forment dans la prép. de l'hexanedioate diméthylate d'éthyle par décomp. de celui-ci.

A. VALEUR.

Sur les combinaisons de la formaldéhyde avec les alcools polyatomiques et les acides du groupe des sucres ; K. WEBER et B. TOLLENS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2510; 8.11.97). — La *diméthylènedulcité* $C^6H^{10}(CH^2)^2O^6$ s'obtient en condensant la dulcité avec l'aldéhyde formique en présence de HCl : aiguilles f. à 245°, peu sol. dans H_2O . Le *dibenzoate* $C^6H^8O^4(CH^2)^2.(C^7H^3O^2)^2$ crist. en aiguilles f. à 228-231° et le *diacétate* en aiguilles f. à 260°. La

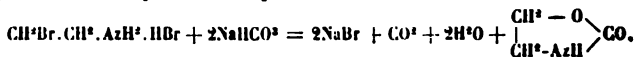
diméthylène-rhamnite $C^6H^{10}(CH^2)_2O^5$ crist. en aiguilles f. à 139° , sol. dans H^2O , l'alc. et l'éther. $[\alpha]_D = +9^\circ$. — Le *monobenzonite*

$C^6H^9O^4 < \begin{matrix} C^7H^5O^3 \\ (CH^2)_2 \end{matrix}$ crist. en aiguilles f. à 137° . Le *dérivé méthylé-*

nique de la lactone rhamnionique $C^6H^8(CH^2)O^5$ crist. en tables f. à 180° ; ses solutions sont lévogyres ($\alpha_D = -85^\circ, 1$) et réduisent la liqueur de Fehling. Il n'a pas été possible de combiner l'ac. rhamnohexonique avec l'aldéhyde formique. — La *lactone diméthylène- α -gluconique* $C^7H^8(CH^2)_2O^7$ se présente sous 2 formes isomériques qui fondent respectivement à 280° ($\alpha_D = -69^\circ, 5$) et à 230° ($\alpha_D = -101^\circ$). La *triméthylènedisaccharine* $C^{12}H^{14}(CH^2)_3O^{10}$ (?) crist. en lamelles f. à 140° , sol. dans l'acétone, peu sol. dans H^2O . ($\alpha_D = -22^\circ, 8$). — L'ac. *méthylènetartrique* $C^4H^4(CH^2)O^6$ a été obtenu en chauffant à 150° , en vase clos, un mélange d'ac. tartrique, de formaldéhyde et de HCl. On épuise le produit par l'éther. — On remarquera que le nombre des groupements CH^2 qui entrent dans la molécule n'est pas proportionnel au nombre d'oxhydrides libres. La formation des dérivés méthyléniques paraît être empêchée par la présence de carboxyles.

P. FREUNDLER.

Remarques sur la brométhylamine et sur la vinylamine; S. GABRIEL et G. ESCHENBACH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2494; 8.11.97). — En traitant le bromhydrate de brométhylamine (14 gr.) par $NaHCO^3$ (15 gr.) et H^2O (150 cc.) à 60° , on obtient quantitativement l'anhydride oxéthylcarbamique :

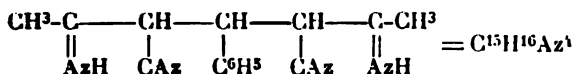


On épuise le produit brut par l'alc. absolu. — L'aniline s'unit à chaud à cet anhydride pour donner de l'*éthylènephénylurée* f. à 161° . — En chauffant le bromhydrate de brométhylamine avec de l'anhydride acétique, 3 h., on obtient, après élimination de ce dernier, de la *α -méthylloxazoline* $\begin{matrix} CH^2-O \\ CH^2-Az \end{matrix} > C.CH^3$; liquide incolore

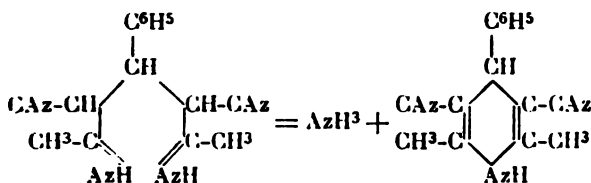
(éb. = $109-110^\circ, 5$), sol. dans H^2O , doué d'une réaction alcaline. Le *picrate* $C^4H^7AzO.C^6H^3Az^3O^7$ crist. en aiguilles jaunes f. à 160° ; le *chloroplatinate* est anhydre et se décompose vers 192° . Le *chloraurate* crist. en tables jaune-citron, f. à 185° , peu sol. dans H^2O . — En saturant de H^2S une sol. aq. refroidie de vinylamine, on obtient un sirop visqueux soluble dans H^2O , qui constitue la *thioéthylamine* $AzH^2.CH^2.CH^2 > S$. Le picrate crist. en fines aiguilles jaunes.

P. FREUNDLER.

Action du diacétonitrile sur les aldéhydes; E. MOHR (*Journ. prakt. Ch.*, t. 56, p. 124-143; 14.9.97). — Le diacétonitrile se condense à froid avec la benzaldéhyde en donnant le composé

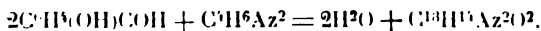
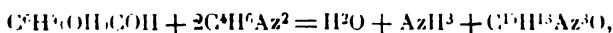


ou son tautomère qui fond à 190°; c'est ce que l'auteur nomme le *nitrile benzyldènediamidocrotonique*. L'acide chlorhydrique concentré condense ce produit en lui enlevant une molécule d'ammoniaque et fournissant la *1.4-dihydro-4-phényl-2.6.-diméthyl-3.5-dicyanopyridine*



qui fond à 204-206°.

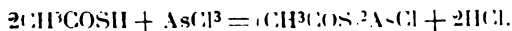
On obtient une semblable condensation avec l'aldéhyde anisique; le premier produit fond à 188-192°, le *dicyanopyridine* à 215-216°; avec l'aldéhyde p.-nitrobenzoïque le produit de condensation fond à 118-120°; avec le piperonal, le produit de condensation fond à 210°; avec l'aldéhyde cinnamique, à 149-159°; avec l'aldéhyde salicylique, en présence d'acide acétique, on obtient deux réactions différentes



La première fournit la *cyanoypyridine* presque insoluble, f. 265-270°; la seconde un produit plus soluble, f. 177-180°, dont l'étude n'est pas terminée.

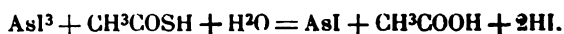
L. BOUVEAULT.

Sur quelques combinaisons organiques sulfurées de l'arsenic; N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 153; 31.8.97). — Si l'on fait agir l'ac. thioacétique sur le trichlorure d'As, en ayant soin de maintenir une basse température et de neutraliser l'HCl qui se dégage par CO_3Na^2 , la réaction a lieu suivant l'équation :



Cette nouvelle combinaison se présente sous forme d'une huile

jaune clair $D=1.102$, qui se décompose déjà à 5° en donnant As^2S^3 . Le triiodure d'As réagit difficilement avec l'ac. thioacétique, et suivant l'équation :



Cette combinaison peut être obtenue aussi par fusion du sulfure d'As et de l'iodure de As. L'ac. thioacétique réagit sur les arsénites en donnant lieu à la formation de l'anhydride thio-acétique $\begin{smallmatrix} CH^3CO \\ CH^3CO \end{smallmatrix} > S$. Eb. $119-120^\circ$. Si cette réaction a lieu en présence de I, il se forme $(CH^3COS)^2As^2S^3$ qui n'est autre chose qu'un produit d'addition du disulfure d'acétyle et du trisulfure d'As.

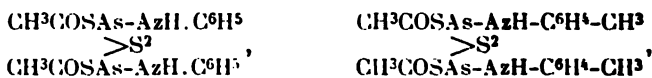
Ce produit d'addition est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone. Récemment préparé et traité par AzH^3 , il se

transforme en $\begin{smallmatrix} CH^3CO-SAs-AzH^3 \\ CH^3CO-SAs-AzH^3 \end{smallmatrix} > S^2$, poudre jaune vif, peu soluble

dans l' H^2O , l'alcool, le benzène et CS^2 . Cette combinaison est détruite par les acides et la chaleur. — L'acide nitreux la transforme

en $\begin{smallmatrix} CH^3COSAs-OH \\ CH^3COSAs-OH \end{smallmatrix} > S^2$. Le produit d'addition décrit plus haut se

combine non seulement à AzH^3 , mais aussi aux amines aromatiques, comme l'aniline et la toluidine qui donnent les corps :

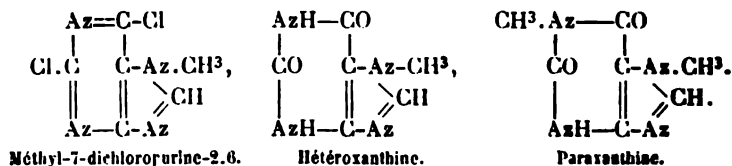


les deux substances sont attaquées par AzO^2H . G.-F. JAUBERT.

Synthèse de l'hétéroxanthine et de la paraxanthine ; Emil FISCHER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2400; 8.11.97). — En traitant la théobromine par un excès de $POCl^3$, en vase clos, à 140° pendant 3 h., on obtient de la *méthyl-7.-dichloropurine-2.6*, sous forme d'aiguilles incolores f. à $199-200^\circ$, peu sol. dans les alcalis, H^2O et l'alc. bouillant. — PCl^5 réagit à 170° sur ce composé pour donner de la méthyltrichloropurine f. à 157° (*D. ch. G.*, t. 28, p. 2488). — La méthyl-7-dichloropurine-2.6 se transforme en *méthylxanthine-7* (ou *hétéroxanthine*), lorsqu'on la chauffe avec un excès d' HCl (d 1,19) à 125° pendant 3 h. Cette base peut être purifiée par l'intermédiaire de son *dérivé sodé* $C^6H^5NaAz^4O^2$, prismes brillants sol. dans H^2O . L'hétéroxanthine se décompose en fondant vers 350° . Elle se dissout dans 142 p. d' H^2O bouillante. — En faisant

agir l'éthylate de sodium sur une sol. alc. de méthyl-2,6-dichloropurine, à froid, on obtient la *méthyl-7-éthoxy-6-chloropurine-2*, qui crist. dans l'alc. bouillant en fines aiguilles f. à 240°, peu sol. dans H²O bouillante, ins. dans les alcalis froids. HCl concentré chaud la transforme en hétéroxanthine. — NaOH aq. bouillante réagit sur la méthyldichloropurine en donnant de la *méthyl-7-oxy-6-chloropurine-2*; prismes jaunâtres sol. dans H²O bouillante. Le *dérivé barytique*, (C⁸H⁴Az⁴OCl)²Ba + 3H²O, obtenu en dissolvant la base dans de l'eau de baryte bouillante, crist. en prismes sol. dans H²O. — La *diméthyl-1,7-oxy-6-chloropurine-2* s'obtient en traitant le dérivé précédent par KOH et CHI₃, à 90°, en vase clos; aiguilles f. avec décomposition vers 270°, ins. dans les alcalis, peu sol. dans les ac. minéraux et H²O bouillante. — En chauffant cette diméthylloxychloropurine avec HCl (d 1,49) à 130°, en vase clos, on obtient de la *diméthylxanthine-1,7* (*para xanthine*), qu'on purifie par l'intermédiaire du *sel de Na*, C⁷H⁷O²Az⁴Na + 4H²O, qui est peu sol. dans H²O. — La diméthylxanthine se transforme en caféine lorsqu'on la chauffe à 100° en vase clos avec KOH et CHI₃. — La réduction de la méthyl-7-oxy-6-chloropurine-2, au moyen de HI (d 1,96) et de PH₄I, fournit de la *méthyl-7-oxypurine-6* (méthylhypoxanthine) qui crist. dans l'alc. bouillant en aiguilles incolores f. avec décomposition vers 335°, sol. dans H²O et les ac. minéraux. L'*hydrate* est une masse crist. sol. dans H²O et le *nitrate* crist. en prismes volumineux. Le *chloroplatinate* et le *chloraurate* sont en aiguilles sol. dans H²O. — En traitant cette méthylhypoxanthine par CHI₃ et CH³ONa à 75-80°, on obtient de la *diméthylhypoxanthine* Krüger, *D. ch. G.*, t. 30, p. 2231). — L'action de AzH³ aqueuse, à 150°, sur la *méthyl-7-oxy-6-chloropurine-2*, donne naissance à la *méthyl-7-amino-2-oxypurine-6* (méthylguanine-7); aiguilles incolores qui se décomposent > 390° et qui sont peu sol. dans l'alc. et H²O. Le *sulfate* et le *chlorhydrate* crist. en prismes sol. dans H²O, et le *chloraurate* et le *chloroplatinate* en aiguilles jaunes. La base se dissout dans les alcalis en formant des combinaisons salines crist. qui sont décomposées par CO₂. Oxydée par HCl et KClO₃, elle fournit de la guanidine. — En chauffant la diméthyl-1,7-oxy-6-chloropurine-2 avec AzH³, à 180-200°, à 135°, on obtient de la *diméthyl-1,7-amino-2-oxypurine-6* (diméthylguanine-1,7), C⁷H⁸Az⁵O + 2H²O, qui f. à 343-345°. Le *nitrate*, le *sulfate*, le *chlorhydrate* et le *chloroplatinate* crist. en aiguilles sol. dans H²O. Le *chloraurate* est en palettes jaunâtres peu sol. dans H²O, sol. dans HCl dilué bouillant. — L'oxydation de cette diméthylguanine au moyen de HCl et KClO₃ fournit de la méthylguan-

dinc. Voici la constitution des principaux composés qui viennent d'être décrits :



P. FREUNDLER.

Dérivés phényles et halogénés de l'éthylène; H. BILTZ (Lieb. Ann. Ch., t. 296, p. 263-278; 12.7.97). — L'auteur a montré précéd. [*Bull.* (3), t. 48, p. 994] que le tétraphényléthylène ne fixe pas Br^2 . Pour voir si cette indifférence est liée à la nature négative du groupe phényle, il a étudié quelques dér. éthyléniques renfermant moins de phényles, mais à la place de ce radical un élément halogène : de semblables corps sont plus aptes à fixer le brome ou le chlore. — Le diphenyldichloréthylène fournit le *diphényldichlorodibrométhane* $(\text{C}^6\text{H}_5)_2\text{BrC}.\text{CBrCl}_2$, crist. dans l'alcool en lamelles soyeuses, fus. à $120-120^{\circ}.5$ et dist. sans décomp. — Le *diphényltétrachloréthane* est en crist. asym. fus. à 85° , régénérant le diphenyldichloréthylène par l'action de KOH alcoolique. — Le *phénylchloréthylène* (ω -chlorostyrol) $\text{C}^6\text{H}_5.\text{HC}=\text{CHCl}$ a été préparé, en vue d'obtenir le phényldichloréthylène et le phényltrichloréthylène, en partant du phényldichloropropionate de sodium (élimin. de NaCl et de CO_2). Il bout à 199° ; à 89° (17^{mm} , 5); $D_{15/4} = 1,4122$; $n_D = 1,5808 - 1,5736$. Dissous dans CHCl_3 et traité par Cl , il fournit le *phényltrichloréthane* $\text{C}^6\text{H}_5.\text{HC}.\text{CHCl}.\text{CHCl}_2$ qui bout à $254^{\circ}.5$ (770 mm.); à 134° (19 mm.); $D_{15/4} = 1,3622$; $n_D = 1,5652$ et que KOH alcool. convertit en *phényldichloréthylène* $\text{C}^6\text{H}_5.\text{HC}=\text{CCl}_2$ b. à 225° (774 mm.); à $103^{\circ}.5$ (15 mm.); $D = 1,2652$; $n_D = 1,5901$. — Ce n'est que par un contact de quelques semaines de sa solution chlorof. avec le chlore que le phényldichloréthylène est converti en *phényltétrachloréthane*, huile incolore distillant à $267-268^{\circ}$ (773 mm.) et à $138-139^{\circ}$ (12 mm.); $D = 1,459$; $n_D = 1,5718$ à 15° ; KOH alcool. le transforme en *phényltrichloréthylène* $\text{C}^6\text{H}_5.\text{ClC}:\text{CCl}_2$ b. à 235° (751 mm.) ou à 121° (23 mm.); $D = 1,376$; $n_D = 1,5861$. — *Phénylpentachloréthane* $\text{C}^6\text{H}_5.\text{Cl}^2\text{C}.\text{CCl}_3$. — Se forme, mais difficilement par l'action de Cl_2 sur le phényltrichloréthylène dissous dans le chlorof.; tables orthorhomb. fus. $37-38^{\circ}$; b. à 178° (24 mm.), sol. dans l'éther, le benzène, CS_2 , CHCl_3 , ac. acét. — *Nitrophénylpentachloréthane* $\text{C}^6\text{H}_4(\text{AzO}^2).\text{C}^2\text{Cl}_5$, obtenu par

nitation du précédent, crist. en prismes clinorh. f. à 114° . — **Phénylchlorodibrométhane** $C^6H^5.HBrC.CHClBr$. On dissout le chlorocinnamène dans $CHCl^3$ et on y ajoute Br^2 ; il crist. en aig. anorthiques f. à 32° , b. à 165° (26 mm.). — Le phényldichloréthylène fixe plus difficilement Br^2 pour donner $C^6H^5.HBrC.CCl^2Br$ qui distille avec décompos. vers 175° (24 mm.). Il en est de même du phényltrichloréthylène qui fournit le phényltrichlorodibrométhane $C^6H^5.ClBrC.CCl^2Br$, lamelles rhomb. fus. à $47-48^{\circ}$.

L'auteur a aussi déterminé les constantes du *phényléthylène* : $D=0,911$; $n_D=1,5457$; bout à 43° (17 mm.); à $145,5-146^{\circ}$ (760 mm.) et du *phényldichloréthane* $C^6H^5.ClHC.CH^2Cl$: $D=1,24$; $n_D=1,554$; b. à $114,5-115^{\circ},5$ (15 mm.); à $233-234^{\circ}$ (759 mm.). — De la comparaison de la réfraction moléculaire déduite de n_D , il résulte que la réfraction atomique du chlore dans les dérivés du phényléthane va en augmentant avec le degré de chloruration (de 5,83 à 5,93) et qu'au contraire elle va en diminuant (de 7,21 à 6,15) dans les dérivés chlorés du phényléthylène. Enfin, la comparaison des densités confirme la loi de Traube sur les covolumes qui vont en croissant avec le degré de chloruration.

ED. WILLM.

Procédé pour reconnaître les sulfones non saturées. Produits d'addition que donnent les sulfones non saturées avec les halogènes et les hydracides; J. TROEGER et A. HINZE (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 202-217; 12.3.97). — La communication suivante est consacrée à l'étude jusqu'ici peu avancée des produits d'addition que les sulfones de la série allylique donnent avec les halogènes et les hydracides, puis à la manière dont ces produits d'addition se comportent à l'égard de la vapeur d'eau sous pression.

Produits chlorés. — Ils se forment par action directe du chlore sur le corps dissous dans le tétrachlorure de carbone s'il est solide, ou pris tel que s'il est liquide.

Chlorure de phénylallylsulfone $CH^2Cl-CHCl-CH^2-SO^2-C^6H^5$, aiguilles blanches, f. $72-73^{\circ}$, solubles dans l'alcool méthylique et l'acétate d'éthyle;

Chlorure de p.-tolylallylsulfone $CH^2Cl-CHCl-CH^2-SO^2-C^6H^4(p)$, aiguilles blanches, f. $78-79^{\circ}$;

Chlorure de o.-tolylallylsulfone $CH^2Cl-CHCl-CH^2-SO^2-C^6H^4(o)$, huile jaune;

Chlorure de α -naphthylallylsulfone $CH^2Cl-CHCl-CH^2-SO^2-C^{10}H^7$, huile jaune foncée;

Chlorure de β -naphthylallylsulfone $CH^2Cl-CHCl-CH^2-SO^2-C^{10}H^7$, crist. blancs, f. $104-105^{\circ}$.

Produits bromés.— Le mieux est de faire agir peu à peu le brome sur la substance dissoute dans l'acide acétique cristallisable, puis de ppter dans l'eau.

Bromure de phényllallylsulfone $\text{CH}^3\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}^2-\text{SO}^2-\text{C}^6\text{H}^5$, déjà décrite par R. Otto; tables, f. 80°;

Bromure de p.-tolylallylsulfone $\text{CH}^3\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}^2-\text{SO}^2-\text{C}^7\text{H}^7(p)$, f. 86-87°; d'après R. Otto, à 81-82°;

Bromure de o.-tolylallylsulfone $\text{CH}^3\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}^2-\text{SO}^2-\text{C}^7\text{H}^7(o)$, liquide huileux déjà obtenu par J. Troëger;

Bromure de d.-naphtylallylsulfone $\text{CH}^3\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}^2-\text{SO}^2-\text{C}^{10}\text{H}^7(d)$, huile jaune;

Bromure de β-naphtylallylsulfone $\text{CH}^3\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}^2-\text{SO}^2-\text{C}^{10}\text{H}^7(\beta)$, aiguilles blanches, f. 85°, déjà décrit.

L'action de l'iode ainsi que celle de l'acide chlorhydrique n'a donné que des résultats négatifs.

Action de l'acide bromhydrique. — Le mieux est de faire agir en tube scellé sur la sulfone de l'acide acétique cristallisable saturé d'acide bromhydrique, on ppte ensuite par l'eau.

Phénylpropylsulfone monobromée : $\text{CH}^3-\text{CHBr}-\text{CH}^2-\text{SO}^2-\text{C}^6\text{H}^5$ huile jaunâtre;

p.-propyltolylsulfone monobromée : $\text{CH}^3-\text{CHBr}-\text{CH}^2-\text{SO}^2-\text{C}^7\text{H}^7(p)$, huile jaune épaisse;

o.-tolylpropylsulfone monobromée : $\text{CH}^3-\text{CHBr}-\text{CH}^2-\text{SO}^2-\text{C}^7\text{H}^7(o)$;

α-naphtylpropylsulfone monobromée : $\text{CH}^3-\text{CHBr}-\text{CH}^2-\text{SO}^2-\text{C}^{10}\text{H}^7(\alpha)$, huile jaune foncée;

β-Naphtylpropylsulfone monobromée : $\text{CH}^3-\text{CHBr}-\text{CH}^2-\text{SO}^2-\text{C}^{10}\text{H}^7(\beta)$, crist. blanches, f. 124°, déjà décrite.

Action de l'acide iodhydrique. — Troëger et K. Artman ont obtenu par son action sur la β-naphtylallylsulfone un produit cristallisé; les autres sulfones n'ont pas donné de résultat.

L'action de l'eau sur les dérivés dibromés n'a donné de résultat appréciable que dans les deux cas suivants : la phényllallylsulfone a donné le glycol $\text{C}^6\text{H}^5-\text{SO}^2-\text{C}^3\text{H}^5(\text{OH})^2$ déjà obtenu par R. Otto; aiguilles blanches, f. 135-136°.

La p.-tolylallylsulfone dibromée a donné : $\text{C}^7\text{H}^7-\text{S}(\text{O})^2-\text{C}^3\text{H}^5(\text{OH})^2$; f. 93-95°.

L. BOUVEAULT.

Action de l'anhydride azoteux et de l'hypoazotide sur les alcools (1^{re} partie); Julius Berend COHEN et Harry Thornton CALVERT (Chem. Soc., t. 71, p. 1050; 9.97). — Les auteurs ont obtenu des aldéhydes par l'action de l'anhydride azoteux en solution chloroformique sur les alcools méthylique, éthylique, propy-

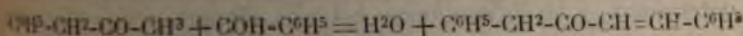
lique, amylique, o. et p. nitrobenzylique. L'action est progressive et se produit entre molécules égales d'alcool et d'anhydride azoteux. L'hypoazotide transforme de même l'alcool benzylique en aldéhyde benzoïque; mais si l'on ajoute à l'alcool benzylique une solution chloroformique de AzO^4 et qu'on verse immédiatement le mélange dans la glace, on peut isoler un liquide très instable, dégageant lentement des vapeurs nitreuses et se transformant en benzaldéhyde. Cette décomp. est plus rapide quand on chauffe. Ce comp. donne une coloration rouge par HCl. Réduit en sol. alcoolique et chlorhydrique par l'amalgame d'aluminium, il donne de l'alcool benzylique, de la benzylamine, de l'ammoniaque, mais point de d'hydroxylamine. Les auteurs considèrent provisoirement ce comp. comme étant le phénylnitrocarbinol $C^6H^5-CH \begin{smallmatrix} AzO^2 \\ OH \end{smallmatrix}$.

L'action de Az^2O^4 sur $C^6H^5CH^2OH$ donnerait d'abord le comp. $17H^3-CHAz^2O^4$ qui perdrait Az^2O^3 pour fournir la benzaldéhyde et que l'eau décomposerait en AzO^2H et $C^7H^7AzO^3$. A. VALEUR.

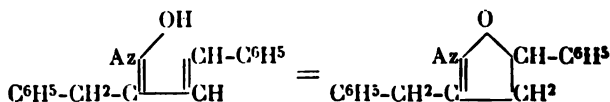
Action de l'hypoazotide sur les alcools ortho et paranitrobenzylique; Julius Berend COHEN et William Hudson HARRISON (*Ch. Soc.*, t. 71, p. 1057; 9.97). — Les auteurs ont appliqué la méthode décrite plus haut à la prép. des aldéhydes correspondant aux alcools o. et p. nitrobenzylique. Ils ont obtenu dans ces deux cas des rendements presque théoriques. L'anhydride azoteux peut aussi servir à obtenir ces aldéhydes, mais l'action est lente et les rendements bien plus faibles; il n'agit, du reste, vraisemblablement que par l'hypoazotide qu'il contient. Comme les produits de l'action de l'hypoazotide sur ces alcools sont l'aldéhyde correspondant, de l'eau et de l'anhydride azoteux et que ce dernier, par l'action de l'air, se transforme en Az^2O^4 , une quantité limitée de Az^2O^4 doit pouvoir transformer un poids indéterminé d'alcool; c'est ce que les auteurs ont vérifié. A. VALEUR.

Condensation avec la phénylacétone; G. GOLDSCHMIDT et G. KNOEFER (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 437-447; 30.8.97). — La phénylacétone se condense aisément avec l'aldéhyde benzylique en présence de la soude étendue, on obtient une masse crist. d'où l'on sépare trois produits, f. 71°, 153° et 175°. Ce dernier est en trop petite quantité pour avoir pu être étudié.

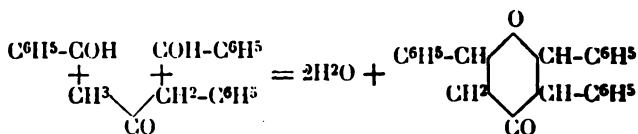
Le corps f. 71° est formé avec départ d'une molécule d'eau



il est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène. Son *oxime* est en fines aiguilles blanches, f. 102-103°, solubles dans l'alcool bouillant, l'éther et le benzène. Ce n'est pas une vraie oxime, mais un isoxazol, car l'anhydride acétique la dissout sans la modifier; il s'est fait l'isomérisation :

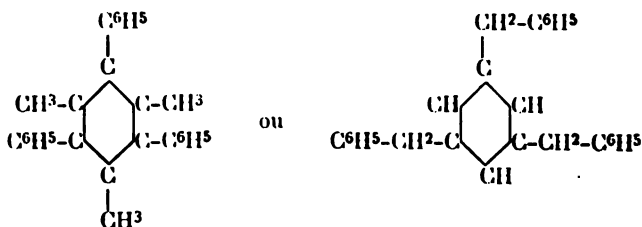


Le deuxième produit de condensation, f. 153°, crist. dans l'alcool en belles aiguilles. Sa décomposition et son poids moléculaire répondent à la formule $\text{C}^{25}\text{H}^{20}\text{O}^2$:



Si l'on opère la condensation en présence d'acide chlorhydrique sec, on obtient le produit d'addition du corps f. 71° avec une molécule d'acide chlorhydrique; ce produit f. 140°. Chauffé progressivement de 80° à 140°, il perd son acide chlorhydrique et laisse un composé isomérique avec celui f. 71° et fondant lui-même à 53-54°. Cette isomérisation est sans doute d'ordre stéréochimique.

Si l'on opère la condensation avec quelques gouttes d'acide sulfurique en solution dans l'acide acétique cristallisable, on obtient un hydrocarbure, f. 120°, de composition $\text{C}^{27}\text{H}^{24}$, peu soluble dans l'alcool froid. Ce corps s'est formé avec la phénylacétone seule, comme la mésitylène avec l'acétone. Les deux formules les plus vraisemblables sont



L. BOUVEAULT.

Phénanthrone; Francis R. JAPP et Alexandre FINDLAY (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 1115; 10.97). — Les auteurs se sont proposés de déterminer si la phénanthrone est une cétone ou un alcool. En

Faisant la phénanthraquinone par HI, ils ont obtenu, outre la

phénanthrone, de l'oxyde β -phénanthrylique

$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{-CH} \quad \text{CH-C}^6\text{H}^4 \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{-C} \quad \text{O-C} \quad \text{C}^6\text{H}^4 \end{array}$$

f. 210° et du tétraphénylène-furfurane, f. 308°, déjà obtenu par Opp et Klingemann par distillation du monacétylphénanthraquinol.

La phénanthrone se comb. avec 1 mol. d'ac. picrique et l'oxyde β -phénanthrylique avec 2 mol.

Les solutions de phénanthrone s'oxydent au contact de l'air en donnant un comp. rouge $\text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{O}^3$, f. 156-157°. Ce corps est un comp., par l'anhydride acétique, en phénanthraquinone et en phénanthrone qui, en se comb. à l'anhydride acétique, donne

l'acétate de β -phénanthrylo

$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{-CH} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{-C-OCO-CH}^3 \end{array}, \text{ f. } 77-78^\circ.$$

Le comp. $\text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{O}^3$ peut, du reste, être obtenu synthétiquement en faisant réagir la phénanthraquinone sur la phénanthrone en solution aqueuse. Il se produit une aldolisation avec formation du comp.

$\text{OH-C(OH)-CH-C}^6\text{H}^4$ qui, par réduction au moyen de HI, donne

$$\text{OH-CO} \cdot \text{CO-C}^6\text{H}^4$$

le tétraphénylène-furfurane, dont la formation, dans la réduction de la phénanthraquinone par HI, est ainsi expliquée.

La phénanthrone, chauffée avec CH^3OH et SO^4H^2 , donne un éther méthylique

$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{-CH} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{-COCH}^3 \end{array}, \text{ f. } 96-97^\circ. \text{ Chauffée avec } \text{AzH}^3, \text{ elle}$$

fournit un mélange de β -phénanthrylamine

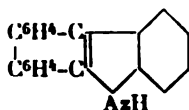
$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{-CH} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{-C-AzH}^2 \end{array}, \text{ f. } 130^\circ$$

et de β -diphénanthrylamine

$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{-CH} \quad \text{CH-C}^6\text{H}^4 \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{-C-AzH-C} \quad \text{C}^6\text{H}^4 \end{array}.$$

La β -phénanthrylamine régénère la phénanthrone par ébullition avec HCl.

A 200°, la phénanthrone réagit sur la phénylhydrazine; il y a élimination d'eau et d' AzH^3 et production de 2'-3'-diphénylène-indol, f. 188-189°.



De ce qui précède, les auteurs concluent que, dans la plupart des cas, la phénanthrone se comporte comme un phénol et particulièrement comme le β -naphтол; d'autre part, la formation du comp. analogue à l'aldol et du diphénylène-indol démontre la pré-

sence d'une fonction cétonique. Cette substance réagirait donc sous deux formes tautomériques.

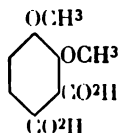
A. VALEUR.

Préparation de l'acide tribromobenzoïque symétrique en partant de la tribromoaniline symétrique ; R. WEGSCHEIDER (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 217-232 ; 31.4.97). — La tribromoaniline symétrique, f. 120-121°, diazotée à basse température et en ajoutant le nitrite de sodium goutte à goutte et versée ensuite dans la solution de cyanure double de cuivre et de potassium, donne un meilleur rendement que quand l'opération est exécutée rapidement.

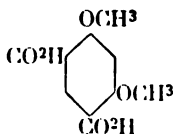
Le nitrile est ensuite chauffé en tube scellé à 200-230° avec de l'acide chlorhydrique concentré qui le transforme dans l'acide correspondant. Il reste une fraction importante qui n'est pas saponifiée et qui avait d'abord été considérée comme du nitrile non saponifié. Cette fraction est en réalité une impureté de ce nitrile, le *chlorotribromobenzène symétrique*, f. 87-88° et s'est formé grâce à la présence dans le liquide cuivreux d'une certaine quantité de chlorure cuivre, dû à l'acide chlorhydrique du sel d'azoïque réagissant sur le cyanure cuivreux. A côté de ce chlorotribromobenzène se trouve également la tribromaniline symétrique, due au remplacement des atomes de brome par ceux de chlore. Elle fond à 76-77°.

L. BOUVEAULT.

Sur les éthers isomères des acides hémipinique et papavérique ; C. KIRPAL (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 461-467 ; 30.9.97). — La conductibilité électrique de l'acide hémipinique

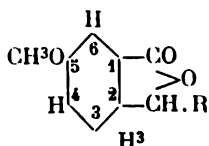


est plus faible ($k = 0.110$) que celle de l'acide isomère ($k = 0.145$)



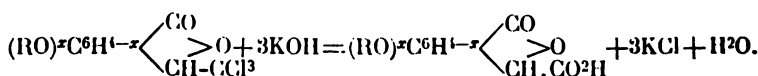
L' α -hémipinate de méthyle a une conductibilité plus faible

benzoïque, puisque l'ac. éthoxyphthalique ainsi obtenu est identique avec l'ac. β -éthoxyphthalique. — Les points de fus. et d'éb. indiqués plus loin sont non corrigés. Pour les dér. bisubst. sym. leur désignation a lieu d'après la formule ($R = \text{CCl}^3$, H ou CO^2H) :



ETHERS M.-ALCOYLOXYBENZOÏQUES ET SYM. DIALCOYLOXYBENZOÏQUES. — L'auteur décrit la prépar. du *méthoxybenzoate d'éthyle*, éb. 163° (50 mm.), du *m.-éthoxybenzoate d'éthyle*, éb. $172-173^\circ$ (50 mm.), du *diméthoxybenzoate d'éthyle*, éb. $190-200^\circ$ (50 mm.); f. à $26-27^\circ$ et du *diéthoxybenzoate d'éthyle*, éb. 212° (50 mm.), f. à $19-20^\circ$. — La condensation de ces éthers avec le chloral (hydrate) a lieu en présence de 5 p. SO^4H^2 pour les éthers monosubst.; avec un mélange de 90 p. SO^4H^2 et de 10 p. d'eau pour les dér. bisubstitués. — Quand le mélange s'est pris en bouillie par l'agitation, on l'étend d'eau et de glace; après avoir lavé le produit avec de l'eau, puis avec de l'alc. à 50° , on le fait crist. dans l'éther. On a obtenu ainsi le *5-méthoxytrichlorométhylphalide*, f. à 135° ; le *5-éthoxytrichlorométhylphthalide*, f. à 118° ; le *3.5-diméthoxytrichlorométhylphthalide*, f. à 125° et le *3.5-diéthoxytrichlorométhylphthalide*, f. à 113° .

TRANSF. DES TRICHLOROMÉTHYLPHALIDES EN AC. PHALIDOCARBONIQUES SUBST. — Cette transf. s'effectue d'après l'équation :



On opère à 80° avec 1 p. de soude diss. dans 5 p. d'eau. On obtient ainsi les acides *5-méthoxyphthalidcarbonique*, f. à $169-170^\circ$; son *éther méthylque* fond à 95° .

5-éthoxyphthalidcarbonique, f. 128° ; éth. méth. f. $79-80^\circ$.

3.5-diméthoxyphthalidcarbonique, f. 183° ; éth. méth. f. $142-143^\circ$.

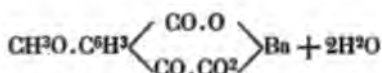
3.5-diéthoxyphthalidcarbonique, f. $172-173^\circ$; éth. méth. f. 108° .

Ces acides sont insol. dans le benzène, peu sol. dans l'eau froide, assez sol. dans l'éth., le chlorof., l'eau chaude, très sol. dans l'alc. et crist. en aiguilles ou en lamelles. — Chauffés à $180-185^\circ$, ils perdent CO^2 et donnent les *phthalides* corresp.: leurs dér. monoalcoylés crist. en aig. blanches; les dérivés dialcoylés en aig. jaunes. Le *5-méthoxyphthalide*, f. à 120° ; le *5-éthoxyphthalide*, f. à 87° ; le

diméthoxyphthalide, f. à 166-167° et le *diéthoxyphthalide*, f. à 170°. Oxydés par $\text{MO}^\bullet\text{K}$, ces phthalides fournissent des acides oxyphthali-ques subst. : ac. 5-méthoxyphthalique, f. à 164°; son *anhydride* f. à 97°; ac. éthoxyphthalique [Bull. (3), t. 14, p. 1153], dont l'*anhydride* fond à 108° (et non à 80°); ac. 3,5-diméthoxyphthalique, f. à 158°, et son *anhydride* à 147°; ac. diéthoxyphthalique, f. à 182° et son *anhydride* à 130°. Ces ac. et leurs anhydres fournissent des rhodamines par leur fusion avec les m.-dialcoylamidophénols. Ces rhodamines donnent par $\text{S}^{2+}\text{O}^{2-}\text{H}^2$ des dér. monosulfonés très peu sol., teignant les fibres animales comme les rhodamines, mais plus fortement.

PROD. SECONDAIRES. — L'oxydation des ac. phthalidicarboniques pouvait donner comme prod. interméd. un ac. phthalonique subst.

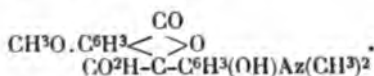
$(\text{RO})^\bullet\text{C}^6\text{H}^3 - x \begin{matrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CO}.\text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$ mais on n'a pas obtenu de semblables acides. Néanmoins, on a obt. le sel de Ba



ou aig. transparentes dont l'acide donne avec la *phénylhydrazine*

le composé $\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^3 \begin{matrix} \text{CO} - \text{Az}.\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}(\text{CO}^2\text{H}) = \text{Az} \end{matrix}$, aiguilles jaunâtres,

f. à 223°, insol. dans HCl et dans l'eau. — De même avec le m.-diméthylamidophénol, il donne des aig. incol. devenant violettes à l'air, f. à 180° et ayant pour comp. :



ED. WILLM.

Prépar. de l'éther phénylacétique; W. WISLICENUS (Lieb. Ann. Ch., t. 296, p. 361; 12.7.97). — Pour la prépar. de cet éther par le cyanure de benzyle suivant le procédé indiqué autrefois par l'aut., il est nécessaire, pour obtenir un bon rendement, de faire intervenir la quantité théorique d'eau indiquée par l'équation :



On arrive à utiliser ainsi environ 90 0/0 du cyanure de benzyle.

ED. WILLM.

Sur les dérivés nitrés de l'anthragallol; M. BAMBERGER et F. BOECK (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 283; 28.7.97). — L'acide nitrique fumant réagissant sur l'anthragallol l'oxyde profondément tout en le nitrant; on peut cependant éviter l'action oxydante en opérant à une température toujours inférieure à -15° ou en nitrant à l'aide des vapeurs d'acide nitrique fumant. Dans le cas de la nitration à basse température, on profite de ce que le corps nitré est insoluble dans le corps nitrant et on le sépare par filtration sur de l'amiante.

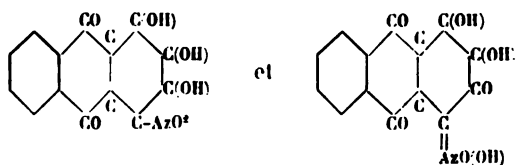
Ce dérivé nitré se dissout dans l'eau avec une belle couleur violette, mais, en se décomposant; l'alcool le décompose également; il est moins soluble dans l'éther, le chloroforme et le benzène; il forme une poudre microcristalline d'un beau rouge; les auteurs ont nommé ce dérivé nitré instable *pseudonitroanthragallol*.

L'eau bouillante décompose partiellement ce dérivé nitré et l'isomérise pour le reste; il se forme une poudre brune qu'on fait recristalliser dans un mélange d'alcool et de pétrole bouillant. On obtient des crist. d'un jaune brun, f. 224° , et constituant l' α -nitroanthragallol $C_{14}H_7O^5(AzO^2)$. L'oxydation transforme ce corps en acide phtalique, ce qui montre que le groupe AzO^2 se trouve fixé au noyau aromatique qui contient déjà les trois oxhydriles.

La réduction par le sulfhydrate d'ammonium en sol. alc. le transforme sans difficulté en un dérivé amidé soluble dans la plupart des dissolvants, crist. dans l'éther ou l'éther acétique en petites aiguilles groupées en étoiles.

Si l'on traite le pseudonitroanthragallol par l'alcool absolu bouillant on le transforme en belles aiguilles jaunes isomères qui se charbonnent sans fondre, sont peu sol. dans l'alcool même bouillant, presque insol. dans l'eau. Ce corps constitue le β -nitroanthragallol; la réduction le transforme en un dérivé amidé qui semble identique à celui formé par son isomère.

L'auteur pense expliquer cette isomérisie à l'aide des deux formules :



dans la dernière l'azote est pentatomique.

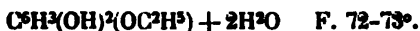
L. BOUVEAULT.

Nitroacétion de l'éther diéthylique de la phloroglucine;
E. WEIDEL et J. POLLAK (*Mon. f. Ch.*, t. 48, p. 347-379; 30.8.97).

— Ce travail est destiné à compléter un récent travail de Moldauer [*Ball.* (3), t. 46, p. 1904]. La diéthylphloroglucine est préparée à l'aide de la phloroglucine brute mélangée de dirésorcine. On la dissout dans l'alcool absolu qu'on sature à froid d'acide chlorhydrique, et qu'on fait ensuite bouillir au réfrigérant ascendant jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. On distille dans le vide pour enlever l'alcool et l'acide chlorhydrique et on reprend le résidu par l'éther. La solution étherée est agitée avec de l'eau et décantée. Le résidu de la distillation de l'éther est additionné d'eau et repris par le benzène; on obtient, outre la solution benzénique, une solution aqueuse tenant en suspension un produit insoluble.

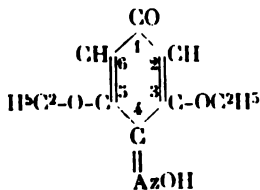
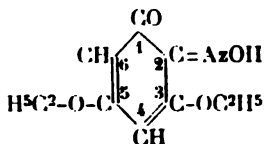
La solution benzénique contient l'éther diéthylique presque pur qu'on achève de purifier par distillation dans le vide où il bout à 188-190° sous 20^{mm}; il crist. et F. à 88-89°.

Le produit en suspension dans l'eau est de la dirésorcine qu'on purifie par crist. dans l'eau bouillante F. > 300°, elle est en aiguilles blanches. La solution aqueuse concentrée abandonne de beaux crist. de *monoéthylphloroglucine*



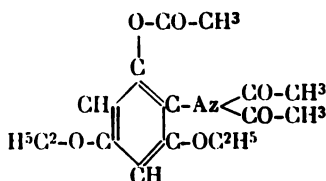
On obtient environ 12 0/0 de dirésorcine, 12 0/0 de *monoéthylphloroglucine* et 78 0/0 d'éther diéthylique.

La diéthylphloroglucine, en solution dans l'alcool et l'acide acétique et additionnée de nitrite de sodium, se transforme en crist. de deux dérivés nitrosés que l'on sépare suivant les indications de Moldauer. La transformation est intégrale, on obtient 70 à 75 0/0 ou *3.5-diéthoxy-o.-quinone-2-monoxime* et le reste de son isomère



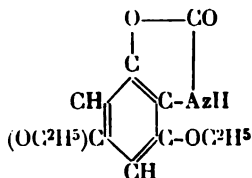
La *3.5-diéthyl-o.-quinone-2-monoxime*, réduite par le chlorure stanneux se transforme aisément en *chlorhydrate de 3.5-diéthoxyl-2-aminophénol*, aiguilles incolores, oxydables à l'air, se décomposant sans fondre au-dessus de 130°. Le phénol lui-même est

trop oxydable pour pouvoir être mis en liberté, mais l'anhydride acétique le transforme en un *dérivé triacétylé* en aiguilles très solubles sauf dans la ligroïne, f. 110-112°

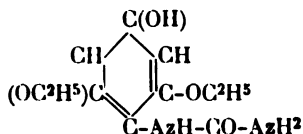


L'oxime isomère, réduite dans les mêmes conditions, fournit également un chlorhydrate d'aminophénol un peu plus stable que le précédent, se décomposant sans fondre à 140°. Le phénol ne peut non plus être mis en liberté, mais il donne également un *dérivé triacétylé*, f. 81-83°.

L'action des deux chlorhydrates d'amidophénol sur l'urée permet d'établir leur constitution et par suite celle des deux oximes dont ils dérivent. Le chlorhydrate de 3,6-p-diéthoxyl-2-aminophénol chauffé à 120-140° avec de l'urée, donne naissance à un dégagement d'ammoniac, il se forme le 3,5-diéthoxycarbonyl 2-amidophénol

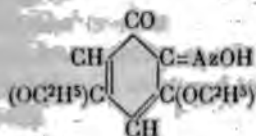


qui crist. dans la ligroïne en belles aiguilles f. 192-195°. Le composé isomère dans lequel l'oxhydryle est en position para par rapport au groupement AzH^2 donne simplement une urée, la 2,6-diéthoxy-4-oxypényl-urée F. 199,5-201°.

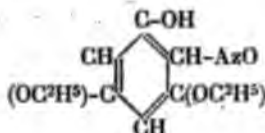


Si l'on fait réagir l'iode d'éthyle sur la solution alcoolique du sel potassique de la 3,5-diéthyl-o-quinone-2-monoxime, il se fait deux composés, dont l'éther éthylique de l'oxime elle-même; mais

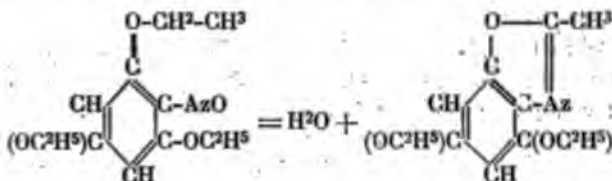
une partie de cette oxime est isomérisée en éther nitrosé qui ferme sa molécule avec perte d'une molécule d'eau.



s'isomérisé en



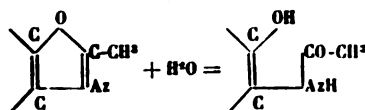
dont l'éther correspondant perd une molécule d'eau



Ces deux composés sont séparés par cristallisation fractionnée.

L'éther méthylique de l'oxime f. 92°; le produit de condensation qu'il nomme éther diéthylique de l'éthylpyriphlorone forme des lamelles cristallines incolores f. 58-59° et Eb. 176°,5 sous 16^{mm}.

L'éther de la monoxime, réduit par le chlorure stanneux, fournit l'aminophénol déjà obtenu dont le dérivé triacétylé f. 110-112°; dans les mêmes conditions le composé à chaîne doublement fermée fixe 1 molécule d'eau et se transforme en le dérivé monoacétylé du 3.5-diéthyl-2-aminophénol.



F. 122-123°

L'acide chlorhydrique étendu et bouillant produit seul cette isomérisation et hydrate de plus le dérivé acétylé. Le pentachlorure de phosphore en solution dans l'oxychlorure donne naissance à un produit distillant à 201-202° sous 17^{mm} et f. 82-85° qui possède la composition C¹²H¹⁶AzClO⁴ dont la constitution n'est pas encore établie.

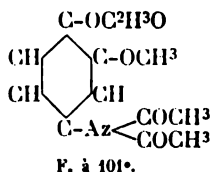
L. BOUVEAULT.

Produits de nitrosation des monoéthers de la pyrocatechine;
A. PFOB (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 467-481; 30.9.97). — Le **gaïacol** soumis à l'action de l'acide nitreux en solution acéto-alcoolique à la température de -2° abandonne une masse crist. orangée qui, après recrist. dans l'éther, forme des aiguilles d'un blanc jaunâtre qui commencent à se décomposer à 150° , ils ont pour constitution :



Le *sel de potassium* est crist. et peu soluble. L'anhydride acétique donne un *dérivé acétylé* F. $156-158^{\circ}$; l'*éther éthylique* à $105-106^{\circ}$; l'hydroxylamine, la *dioxime* correspondante, aiguilles jaunâtres soyeuses, F. $249-251^{\circ}$.

La réduction transforme le dérivé isonitrosé en *aminogaïacol* (2 méthoxy-4 aminophénol) très altérable, que l'anhydride acétique transforme en un *dérivé triacétylé*



Le monoéthylpyrocatechine fournit un dérivé isonitrosé analogue de couleur rouge.

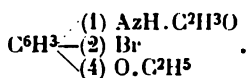
L. BOUVEAULT.

Action des amines aromatiques sur l'anhydride diacétyltartrique; Julius Berend COHEN et William Hudson HARRISON (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 1060; 9.97). — Par l'action de l'aniline sur l'anhydride diacétyltartrique, à une douce chaleur, les auteurs ont obtenu la monoacétyltartranilide fus. 148° . A la T. de 150° , il se forme une huile incrist., de l'acétanilide, de la tartranilide et une subst. jaune $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^3$ crist. dans le benzène et se décomp. au-dessus de 200° sans fondre. Les toluidines et les naphtylaminés donnent des produits analogues.

A. VALEUR.

Pour reconnaître la phénacétine bromée dans le noyau; W. VAUBEL (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 217-219; 12.3.97). — M. Vaubel décrit, il y a quelque temps, un corps obtenu par

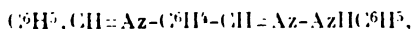
bromuration directe de la phénacétine; il a étudié ce corps d'une façon plus exacte; la bromophénacétine en question se transforme par éb. avec une lessive de potasse en un corps solide à la température ordinaire, et dont le point de fusion est situé à 20° environ; la propriété que possède ce corps de rester en surfusion, explique l'erreur faite par M. Vaubel qui l'avait décrit comme étant liquide à la température ordinaire. Si l'on substitue le groupe amide par l'hydrogène, en traitant la combinaison diazoïque par l'alcool, on obtient une huile épaisse d'odeur particulière. Cette huile est capable de fixer encore du brome. Ceci permet d'attribuer à la phénacétine monobromée la constitution :



L. BOUYEAULT.

Sur l'aldéhyde p.-amidobenzylrique; R. WALTHER et P. KAUSCH (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 97-124; 14.9.97). — Cette aldéhyde est préparée par réduction de l'aldéhyde p.-nitrée; elle crist. dans l'eau en petites aiguilles jaunes f. 71°, se transformant spontanément en une modification insoluble qui doit être un polymère. Son *hydrazone* f. 175°; l'anhydride acétique à 100° transforme cette dernière en un *dérivé dincétyle* f. 211°; le traitement par l'acétamide bouillante fournit au contraire un *dérivé monoacétyle* f. 155°. Le *dérivé benzoylé* f. 159-160°.

L'aldéhyde benzylrique réagit au B.-M. sur cette hydrazone en donnant la *benzylidène-p.-amido-benzylidène-phénylhydrazone*

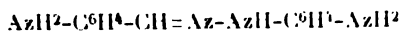


aiguilles jaunes f. 140°; l'aldéhyde salicylique donne de même l'*oxybenzylidène-amido-benzylidène-phénylhydrazone* f. 173-174°.

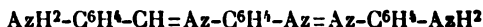
L'isosulfocyanate de phényle fournit une *sulfo-urée* f. 220-221°, celui d'allyle une *allylsulfo-urée* f. 136°. Le sulfure de carbone donne une *sulfo-urée symétrique* en aiguilles jaunes f. 220°.

Le p.-amidobenzaldéhyde se condense avec l'aniline en donnant la phénylimide correspondante, f. 110° et se condense avec CS₂.

La p.-nitrobenzaldoxime crist. dans l'eau bouill. f. 124°; l'*hydrazone* qui possède la formule normale



est en lamelles jaunes f. 245°. Le produit de condensation avec l'ainidoazobenzol



f. 115°. L'action de l'acide nitreux fournit un sel diazoïque qui, chauffé avec de l'acide nitrique, se transforme en *nitro-p.-oxybenzaldéhyde*. f. 139-140°. Si l'on fait la diazotation avec une demi-molécule d'acide nitreux, on obtient le *dérivé diazoamidé* $\text{COH-C}^6\text{H}^4\text{-AzH-Az=Az-C}^6\text{H}^4\text{-COH}$ en lamelles jaunes f. 135°.

La copulation du dérivé diazoïque avec les amides fournit des diazoamidés, celui de l'aniline f. 157°, celui de la *p.-toluidine* à 145°, celui de la *p.-phénylènediamine* est en lamelles violettes. La copulation se fait également bien avec les phénols. Le phénol ordinaire fournit un azoïque f. 195°; la *résorcine* un azoïque en lamelles rouges f. 300°.

L. BOUVEAULT.

Constitution et propriétés de l'o.-bromo-p.-éthoxyphényl-succinimine; A. PIUTTI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 182; 31. 8.97). — Ce travail a déjà été publié soit dans les *Rendiconti dei Lincei* soit dans les *Berichte*.

G. F. JAUBERT.

Transposition moléc. de l'α-benzilmonoxime; Ern. BECKMANN et K. SANDEL (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 296, p. 279-294; 12-7-97).

— L'α-benzilmonoxime $\begin{array}{c} \text{AzOH} \\ \parallel \\ \text{C}^6\text{H}^5.\text{C}-\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$ donne par l'act. de PCl_5

un chlorure $\begin{array}{c} \text{Az}.\text{COC}^6\text{H}^5 \\ \parallel \\ \text{C}^6\text{H}^5.\text{C}.\text{Cl} \end{array}$ [*Bull.* (3), t. 10, p. 995]. Les auteurs

en opérant à 0° en présence d'éther absolu, ont obt. ce chlorure pur et cristall. dans l'éther de pétrole en crist. f. 84°. — Ce chlorure tend à se dédoubler en $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CAz}$ et $\text{C}^6\text{H}^5\text{COCl}$. Son hydratation, notamment

par HCl bouill. fournit le *dibenzamide* $\begin{array}{c} \text{AzH}.\text{COC}^6\text{H}^5 \\ \parallel \\ \text{C}^6\text{H}^5.\text{C}(\text{O}) \end{array}$ par trans-

position de l'hydrate $\begin{array}{c} \text{AzH}.\text{COC}^6\text{H}^5 \\ \parallel \\ \text{C}^6\text{H}^5.\text{COH} \end{array}$. Le chlorure est cristall.

dans l'alc. abs., mais une partie du produit reste dans l'eau-mère qui fournit ensuite des crist. f. à 137° constituant un *dér. benzoylé*

de la γ-benzilmonoxime $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5\text{CO}.\text{OAz} \\ \parallel \\ \text{C}^6\text{H}^5.\text{C}.\text{COC}^6\text{H}^5 \end{array}$ que KOH dédouble

en ac. benzoïque et γ -monoxime et qui peut être obtenu synthét. par cette monoxime et le chlorure de benzoyle. — Le chlore du chlorure peut être remplacé par un reste azoté. Traité par AzH^2OH , le chlorure fournit la *dibenzénylazoxime* (*loc. cit.*). Traité en sol. benzénique par AzH^3 sec, il donne la *benzoylbenzamidine*, $\text{C}^6\text{H}_5.\text{C}=\text{AzH}^2$ ou son tautomère $\text{C}^6\text{H}_5.\text{C}=\text{AzH}$



limpides f. à 98° ; cette amidine est dédoublée à 70° par HCl étendu en AzH^3 de dibenzamide. — L'action de l'aniline conduit de même à

la *phénylbenzoylbenzamidine* $\text{AzH}.\text{COC}^6\text{H}_5$ f. à 143° . Celle de $\text{C}^6\text{H}_5.\text{C}=\text{AzC}^6\text{H}_5$

la benzylamine donne la *benzylbenzoylbenzamidine* $\text{C}^6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}=\text{Az}^2\text{O}$.

— *Hydrazine-benzoylbenzamidine* $\text{AzHCOC}^6\text{H}_5$ obtenue par $\text{C}^6\text{H}_5.\text{C}=\text{Az}.\text{AzH}^2$

l'action de l'hydrazine et le chlorure, crist. dans l'alcool et fond à 189° . Ce dérivé se distingue par une grande stabilité à l'égard des acides, des alcalis, des agents red. ou oxyd. — Le dér. fourni

par la *phénylhydrazine*, — $\text{C}=\text{Az}=\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}_5$, crist. dans l'alc. en crist. incol. f. à 105° . Enfin, la *méthylphénylhydrazinebenzoyl-amidine*, — $\text{C}=\text{Az}=\text{Az}(\text{CH}_3)\text{C}^6\text{H}_5$ se présente en crist. jaune citron, f. à 125° .

ED. WILLM.

Isomère des diazoamidobenzènes; R. WALTHER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 548-552; 12.7.97). — L'auteur a extrait cet isomère du diazoamidobenzène brut, par crist. dans la ligroïne; f. 98° ; sa structure n'est pas encore établie. L. BOUVEAULT.

Sur la transformation de la phénylhydrazine en diazobenzène; W. VAUBEL (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 217-220; 12.3.97. — Il y a peu de temps, J. Altschul publia une communication dans laquelle il décrivait la transformation de phénylhydrazine en diazobenzol au moyen de l'acide azoteux.

Comme il ne mentionne en fait de travaux concernant la transformation de phénylhydrazine en diazobenzol que ceux de Fischer au moyen de l'oxyde de mercure, je me permets ici d'indiquer que déjà L. Michaelis et moi-même, indépendamment l'un de l'autre, avons obtenu un diazobenzol bromé en partant de la phénylhydrazine; par action du brome il se forme en même temps que de la

p.-bromophénylhydrazine, à peu près la moitié de *p.*-bromo-diazo-benzol.

L. BOUVEAULT.

Sur les cyanures de diazonium et sur leurs sels doubles; A. HANTZSCH et K. DANZIGER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2529; 9.11.97). — On a décrit jusqu'à présent des *diazocyanures syn* et *anti*



Les 1^{res} s'obtiennent directement en pptant un chlorure de diazonium par CAzK en sol. alcaline. Ils se décomposent en donnant un nitrile R.CAz et Az²; on les copule facilement. Ils s'isomérisent peu à peu en se transformant dans les *diazocyanures anti* qui sont stables et ne se copulent pas directement. — Les auteurs ont obtenu les *cyanures de diazonium* $\begin{array}{c} \text{R.Az-CAz} \\ | \\ \text{Az} \end{array}$, en sol. ou à l'état de sels

doubles $\begin{array}{c} \text{R.Az.CAz.AgCAz} \\ ||| \\ \text{Az} \end{array}$, en traitant le chlorure de diazonium

par la quantité calculée de cyanure d'Ag. Ces cyanures ne sont stables qu'en sol. neutre ou acide. En sol. alc., ils donnent un ppté de diazocyanures *syn*. — Ceux-ci sont peu stables en général; l'introduction des groupements AzO², Cl, Br, CAz dans le noyau aromatique augmente leur stabilité et les empêche de s'isomériser aussi facilement. — Les diazocyanures s'obtiennent, en général, en mélangeant des sol. alc. de CAzK à 98 0/0 et de chlorure de diazonium. Les auteurs ont préparé les composés suivants: *syn. p.* BrC⁶H⁴.Az-Az.CAz, crist. en aig. jaunes f. à 42°, sol. dans l'alc., ins. dans H²O. — *Anti. p.* BrC⁶H⁴.Az².CAz, aiguilles brunâtres f. à 130°, sol. dans la ligroïne bouillante, obtenues en laissant le précédent en contact avec H²O et l'alc. — *Syn. p.* IC⁶H⁴.Az².CAz: ppté brunâtre f. à 48°, sol. dans l'alc. — *Anti. p.* IC⁶H⁴.Az².CAz, crist. dans la ligroïne en aiguilles rougeâtres f. à 152°. — *Syn. o.* Br.C⁶H⁴.Az².CAz: aiguilles jaunes f. à 51°. — *Anti. o.* Br.C⁶H⁴.Az².CAz, f. à 108°. — *Syn. m.* Br.C⁶H⁴.Az².CAz, crist. en aiguilles rougeâtres f. à 26°. — *Syn-(2. f)* Br².C⁶H³.Az².CAz, crist. en aiguilles jaunes. L'isomère *anti* est en paillettes rougeâtres f. à 141°. Ces 2 composés se transforment en *dibromo-2.4-diazocarbamide* Br².C⁶H³.Az-Az.CO.AzH² (aiguilles orangées f. à 151°), lorsqu'on sature de gaz HCl leur sol. dans l'éther aqueux. Le *dibromodiazocarbonate de K* crist. en paillettes dorées. — *Syn-2.4*

$\text{H}^3\text{.Az}^2\text{CAz}$: f. 96° ; l'isomère *anti* f. à 186° . — *Syn-3.4*
 $\text{C}^2\text{H}^3\text{.Az}^2\text{CAz}$, crist. en aiguilles jaunes f. à 57° . Il se trans-
 me rapidement en sol. alc. dans le *dérivé anti*, f. à $100-101^\circ$
 guilles brunâtres sol. dans la ligroïne). — *Syn-(2.5)*
 $\text{C}^2\text{H}^3\text{.Az}^2\text{CAz}$ f. à 52° , se transforme rapidement en *dérivé*
ti (aiguilles rouges f. à 123° , sol. dans l'alc. dilué). — *Syn-3.5*
 $\text{C}^2\text{H}^3\text{.Az}^2\text{CAz}$, crist. en aiguilles rouges assez stables, f. à 60° .
 L'isomère *anti* f. à 85° . — *Syn-2.6* $\text{Br}^2\text{.C}^2\text{H}^3\text{.Az}^2\text{CAz}$, f. à 45°
 se résinifie rapidement sans s'isomériser. — *Syn-2.4-6*
 $\text{C}^2\text{H}^3\text{Az}^2\text{CAz}$, obtenu en pptant par CAzK le sulfate de tribro-
 odiazonium, crist. en aiguilles jaunes f. à 60° , très stables en
 l. ac. Le *dérivé anti* se forme partiellement lorsqu'on ppte par
 H^2O une sol. alc. du *dérivé syn*. Paillettes rougeâtres f. à 147° ,
 l. dans l'alc. bouillant. — *Syn-2.4.5* $\text{Cl}^2\text{C}^2\text{H}^3\text{Az}^2\text{CAz}$, f. à 55° ;
 pte jaune assez stable. L'isomère *anti* crist. en aiguilles rouges f.
 $100-101^\circ$. — *Syn-(2.3.5)* $(\text{CH}^3)^2\text{.C}^2\text{H}^3\text{.Az}^2\text{CAz}$, crist. en prismes
 uges f. à 39° . — *Syn-2.4.6* $(\text{CH}^3)^2\text{.Br.C}^2\text{H}^3\text{.Az}^2\text{CAz}$ f. à 50° ;
isomère anti f. à 65° . — *Syn-p.* $\text{CH}^3\text{O.C}^2\text{H}^3\text{.Az}^2\text{CAz}$ f. à 50° ;
dérivé anti f. à 122° . — *Syn-a* $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Az}^2\text{CAz}$ f. à 58° ; il s'isomé-
 se rapidement en donnant du *dérivé anti* (aiguilles rouges, f. à 116° ,
 l. dans l'alc.). — *Syn-3* $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Az}^2\text{CAz}$ f. à 52° ; l'isomère *anti*
 st crist. en aiguilles rouges f. à 131° , sol. dans l'alc. — Le cyanure
 $(\text{CH}^3)^2\text{.C}^2\text{H}^3\text{.Az}^2\text{CAz.AgCAz}$
 Ag et de diazopseudocumène (2.4.5)

Az

obtient en traitant l'iodure de diazopseudocumène (aiguilles
 jaunes) par un excès de cyanure d'Ag à 0° . La sol. ainsi obtenue
 se décompose à la température ordinaire. Elle est neutre et peut
 être copulée facilement avec le sel R. L'ac. acétique la décompose
 en donnant CAzAg et de l'acétate de diazobenzène. — Le cyanure
 Ag et de *p-bromodiazobenzène*, préparé d'une façon analogue,
 peut être isolé en pptant sa sol. alc. par l'éther absolu. Poudre
 crist. sol. dans H^2O qui la dissocie peu à peu. Ce sel détone à 120° .

P. FRIEDLER.

**Sur les produits d'addition des azoïques et des diazoïques
 avec l'acide benzènesulfonique; G. HANTZSCH et R. GLOGAUER**
D. ch. G., t. 30, p. 2548; 8.11.97). — La plupart des diazoïques
 qui ne sont pas décomposés trop facilement par les acides et les
 azoïques se combinent à l'ac. benzènesulfonique pour donner des
 produits d'addition incolores peu sol. dans les dissolvants orga-
 niques et doués d'une stabilité assez grande. La réaction s'opère a-
 bord en sol. alc. On ppte ensuite le produit par H^2O et on le fait

crist. dans l'éther acétique ou l'acétone. — Le *phénylsulfonehydrazobenzène* $\text{C}_6\text{H}_5\text{.AzH.Az}$ $\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ crist. en aiguilles blanches f.

à 107°, sol. seulement dans l'ac. acétique, l'acétone et l'éther acétique. Ces sol. se décomposent peu à peu à chaud. Les alcalis et les alcoolates de Na les dissocient immédiatement. — Le composé

$\begin{smallmatrix} \text{Cl.C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{.SO}_2 \end{smallmatrix} \text{Az-AzH.CAz}$, obtenu à partir du diazocyanure corres-

pondant, crist. en aiguilles blanches qui se décomposent à 131°, sol. dans les dissolvants organiques, sauf le benzène et la ligroïne.

— Le *dérivé bromé* correspondant se décompose à 127°. —

D'autres combinaisons analogues ont été préparées par le même procédé : $\begin{smallmatrix} \text{Br}^3.\text{C}_6\text{H}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{.SO}_2 \end{smallmatrix} \text{Az-AzH-CAz}$ crist. en aiguilles f. avec dé-

composition à 162°. — p. $\begin{smallmatrix} \text{Br.C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{.SO}_2 \end{smallmatrix} \text{Az-Az} \begin{smallmatrix} \text{COAzH}^2 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, f. à 151°.

— $\begin{smallmatrix} \text{Cl.C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{Az-AzH.C.(AzH).OC}^3\text{H}_5$, f. à 138°. — p.

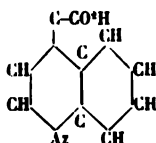
$\begin{smallmatrix} \text{BrC}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{Az-AzH.C.(AzH).CAz}$, crist. en aiguilles blanches f. à

118°. — L'ac. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{Az(SO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{)-AzH} \\ \text{CO} \text{---} \text{O} \end{smallmatrix}$ f. à 160° en se décomposant

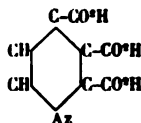
et se dissout dans l'ac. et l'éther acétiques. — Le *dérivé p.-bromé* correspondant f. à 181°.

P. FREUNDLER.

Sur l'éthérification de l'acide α - β - γ -pyridine-tricarbonique; O. RINT (*Mon. t. Ch.*, t. 18, p. 223-244; 31.4.97). — L'acide pyridine $\alpha\beta\gamma$ -tricarbonique provenant de l'oxydation d'acide cinchoninique



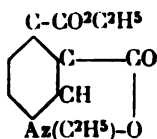
Ac. cinchoninique.



est dissous dans l'alcool méthylique anhydre et saturé à chaud d'acide chlorhydrique; il se précipite des aiguilles soyeuses f. 177-178° qui constituent le *chlorhydrate de son éther diméthyl-ique* $\text{C}_7\text{H}_5\text{Az(CO}^2\text{CH}_3\text{)}^3\text{CO}^2\text{H.HCl}$. Ce sel maintenu en solution dans le benzène à l'ébullition perd peu à peu son acide chlorhydrique; on obtient des crist. qu'on fait recristalliser dans l'alcool méthylique et qui constituent l'*éther diméthyl-ique* lui-même F. 165-166°.

On obtient plus facilement encore l'éther diéthylique, F. à 118°, dont le chlorhydrate F. à 142°. Il se fait en même temps une quantité notable de *cinchoméronate diéthylique* qu'on peut séparer par sa grande solubilité dans le benzène et la faculté qu'il possède de distiller dans le vide à haute température; f. 142-144°. La formation de cet éther avec départ d'acide carbonique démontre la constitution de l'éther acide qui lui a donné naissance.

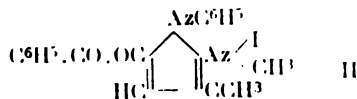
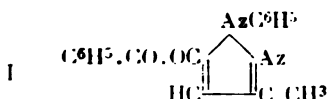
L'iodure d'éthyle réagit au réfrigérant ascendant sur le $\alpha\beta$ -pyridinetricarbonate diéthylique en fournissant une bétaine, l'acide *éthyl-apophyllénique*



dont le chloroplatinate fond à 183-185°.

L. BOUVEAULT.

Constitution des dérivés acides de la 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone; F. STOLZ (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 145-171; 12.3.97). — Nef obtint par la méthode de Schotten et Bauman, comme par action du chlorure de benzoyle sur le phénylméthylpyrazolonate d'argent un corps fusible à 75° auquel il attribue la formule *1-phényl-2-benzoyl-3-méthyl-5-pyrazolone*. Himmelbauer a décrit divers dérivés acides de la phénylméthylpyrazolone qu'il considère comme reliés à l'azote en position 2. L'auteur croit pouvoir affirmer que la formule donnée par Nef est fautive, et que dans son dérivé comme dans ceux de Himmelbauer la liaison est faite par l'oxygène en position 5. La benzoylphénylméthylpyrazolone en question donne avec CHI_3 un iodométhylate qui par les alcalis se sépare en antipyrine, acide benzoïque et acide iodhydrique, ce qui mène à lui donner la formule I et à l'iodométhylate la formule II.



Les dérivés acides de Himmelbauer sont des analogues des 1-phényl-3-méthyl-5-alcéyloxy-pyrazolones, car ils sont comme eux insolubles dans l'eau et ne donnent pas de réaction avec le perchlorure de fer et l'acide nitreux. La comparaison avec les éthers des acides phénylméthylpyrazolone-2-acétique et phénylméthyl-

pyrazol-2-glycolique riches d'un CH^2 en plus conduit à la même conclusion. Himmelbauer a observé que par la chaleur l'éther méthyl-carbonique de la pyrazolone donne de l'antipyrine et du méthoxypyrazol, ce qui pourrait le faire prendre pour un dérivé 2; mais de même quand on chauffe le 1-phényl-3-méthyl-5-méthoxypyrazol ou le 1-phényl-3-méthyl-5-éthoxypyrazol, ils se transforment en antipyrine, dérivé 2 correspondant.

Les corps de cette famille obtenus et étudiés sont :

La *1-phényl-2-benzyl-3-méthyl-5-pyrazolone*, f. 119° préparée par action du chlorure de benzyle sur la phényl-méthyl-pyrazolone : réaction basique ;

Le *1-phényl-3-méthyl-5-acétoxypyrazol* par action du chlorure d'acétyle et de l'acétate de soude sur la phényl-méthylpyrazolone, la p-éthoxy-phényl-méthylpyrazolone donne dans les mêmes conditions le *1-p-éthoxyphényl-3-méthyl-5-acétoxypyrazol*, f. 76° ;

La *1-phényl-3-méthyl-4-acétyl-5-pyrazolone*, f. 58° ;

L'acide *1-phényl-3.4-diméthyl-5-pyrazolone-2-acétique* par action de l'éther bromacétique sur le 5-éthoxypyrazol puis saponification ; ce corps qui contient le groupe acétique en 2 est soluble dans l'eau, son isomère qui l'a en position 5 y est insoluble ;

L'acide *1-phényl-3.4-diméthylpyrazol-5-glycolique* ; il se forme en même temps l'acide *1-phényl-3.4-diméthyl-5-pyrazolone-4-acétique* ;

L'acide *1-phényl-3.4-méthyl-5-pyrazolone-2-acétique* f. 205-207° par action du 1-phényl-3-méthyl-5-éthoxypyrazol sur l'éther iodacétique ;

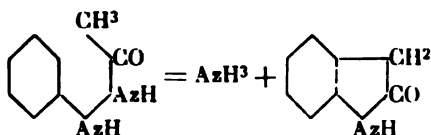
L'acide *1-phényl-3-méthylpyrazol-5-glycolique*, f. 158° par saponification de son éther. Son éther méthylque f. 78°, son éther éthylique à 17° ; l'acide *1-phényl-3.4-diméthyl-5-pyrazolone-2-acétique*, f. 215° par action du chloracétate de soude sur le 1-phényl-3.4-diméthyl-5-pyrazolone ; l'éther éthylique f. 112°.

L'acide *1-phényl-3.4-diméthyl-5-pyrazolone-4-acétique* s'obtient comme le précédent, f. 103°. Son éther méthylque f. 143° ;

L'acide *1-phényl-3.4-diméthylpyrazol-5-glycolique*, f. 141° par action de l'éther chloracétique sur la phényldiméthylpyrazolone. Son éther méthylque f. 55°.

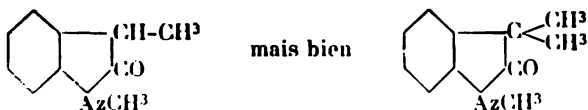
Des essais faits pour préparer les dérivés acides de la 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone en position 2 par action de formyl-acétyl ou benzoylphénylhydrazine sur l'éther acétylacétique n'ont pas donné de résultat. Il se forme de la diacétyl ou dibenzoylphénylhydrazine, puis la 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone et son isomère 1-phényl-5-méthyl-3-pyrazolone.

et les indolinones (III); H. BRUNNER [*Mon. f. Ch.*, t. 18, 47-550 (30.9.97); voir le précédent mémoire, t. 18, p. 95]. — *Éthylphénylhydrazine* f. 128° se décompose à 200-220° en donnant un *indolinone* en lamelles incolores f. à 123° et qui se trouve identique à l'oxindol obtenu à l'aide de l'acide o.-aminophénique



même la propionylphénylhydrazide fournit l'*atroxindol* ou *éthylindolinone* en prismes incolores F. à 123°. Ce corps existe sous deux formes énantiomorphes transformables l'une dans l'autre, f. à 127° et 113°. Son *dérivé acétylé* f. 79°, son *dérivé omé* dans le noyau benzénique à 171°.

L'iodure de méthyle, en présence de méthylate de sodium et sous pression méthylique à 110° en tube scellé, donne naissance à une *lylindolinone*, f. 46° qui est non pas comme on pourrait le croire

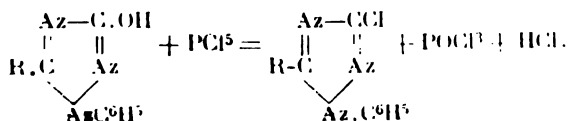


la butyrylphénylhydrazide f. 98° fournit une *3-éthylindolinone* f. 102-5 dont le *dérivé acétylé* fond à 45°. Elle donne un *dérivé dinitré* f. 174°, un *dérivé dibromé* f. 150°. L'iodure de méthyle la transforme en un corps méthylé à l'azote; il est incolore, éb. 280-285°.

La *phénylhydrazide de l'acide phénylacétique* f. 169° fournit l'*éthylindolinone* f. 189°; le *dérivé acétylé* f. 109°, le *dérivé bromé* à 191°.

L. BOUVEAULT.

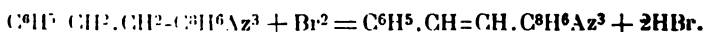
Sur quelques phényltriazoles; Astrid CLEVE (*D. ch. G.*, t. 30, 133; 8.11.97). — L'auteur décrit un certain nombre de chlorotriazoles, obtenus en faisant agir PCl_5 sur les oxytriazoles correspondants :



Les produits sont ensuite purifiés par un entraînement à la vapeur d'eau, puis par distillation. Leur réduction fournit les triazols correspondants. — Le *n. propyl-5-phényl-1-chloro-3-triazol-1.2.4* est in crist.; éb. 326°,5; *d* 1,884; le *chlorhydrate* crist. en paillettes. Le *triazol* correspondant est liquide; éb. 285-286°, *d* 1,0827; son *chloromercurate*, $C^{11}H^{13}Az^3 \cdot 2HgCl^2$, crist. dans l'alc. en prismes f. à 112°, sol. dans les diss. organiques sauf la ligroïne; H^2O le décompose. — Le *butyl-5-phényl-1-chloro-3-triazol-1.2.4* est également liquide; éb. 327-328°, *d* 1,1547; le *butylphényl-triazol* bout à 289°; son *picrate*, $C^{12}H^{13}Az^3 \cdot C^6H^2(AzO^2)^3.OH$, crist. en aiguilles jaunes f. 136°, peu sol. dans l'alc. froid. Le *chloromercurate*, $C^{12}H^{14}Az^3 \cdot HgCl^2$, crist. en prismes f. à 116°. — Le *phénylchloréthyl-5-phényl-1-chloro-3-triazol-1.2.4*,

$C^6H^5.CH^2.CHCl.C \begin{array}{l} \swarrow Az \\ \searrow Az(C^6H^5)- \end{array} \begin{array}{l} \text{---} C.Cl \\ || \\ \text{---} Az \end{array}$, crist. en tables ou en ai-

guilles f. à 113°, sol. dans les dissolvants organiques, insol. dans H^2O et les ac. minéraux. Le *phényléthyl-5-phényl-triazol* correspondant est un liquide visqueux, non volatil avec les vapeurs d'eau, éb. 340-350° sous 40 mm. et qui se décompose facilement en donnant de l'acide cinnamique. Le *chloroplatinate* $[C^{16}H^{15}Az^3.HCl]^2PtCl^4 + H^2O$, crist. en prismes rougeâtres f. à 190° avec décomposition. En traitant le composé précédent par des vapeurs de Br, on le transforme en *cinnaményl-5-phényl-1-triazol-1.2.4*:



Prismes f. à 120°, sol. dans les dissolvants usuels sauf la ligroïne et H^2O . Le *chlorhydrate* crist. en aiguilles peu sol. dans HCl. Le *chloroplatinate* est en paillettes rougeâtres anhydres; le *picrate* crist. en prismes jaunes f. à 167°, peu sol. dans l'alc. — Le *phényldibrométhyl-5-phényl-1-triazol-1.2.4*, obtenu comme produit secondaire dans la réaction précédente, crist. en aiguilles soyeuses, f. à 152°, sol. dans les dissolvants organiques. P. FREUNDLER.

Sur l'isomérisation de la cinchonine par les acides; L. SKRAUP (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 411-418; 30.8.97). — Quand on traite la cinchonine par l'acide chlorhydrique concentré, un tiers de cette base fixe une molécule d'acide chlorhydrique en donnant un composé d'addition; les deux autres tiers sont isomérisés en un mélange de pseudocinchonine et d'isocinchonine.

On admet, en général, avec M. Wislicenus, que l'isomérisation

stéréochimique est consécutive à la formation de composé d'addition ; l'auteur, ayant quelques doutes à ce sujet, a répété les mêmes expériences sur une base, la *cinchotine*, produit d'hydrogénation de la cinchonine, qui ne contient plus de double liaison. Les tentatives d'isomérisation n'ont pas conduit à des résultats bien nets.

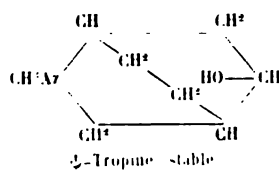
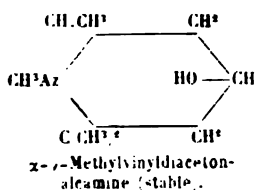
Le chlorhydrate de cinchotine, qui est soluble dans l'alcool, se transforme, au contact de l'acide chlorhydrique concentré, en un sel insoluble dans l'alcool, mais d'où l'on a pu régénérer de la cinchotine identique au produit primitif.

L'isomérisation par l'acide sulfurique, si aisée pour la cinchonine, n'a pas fourni des résultats plus convainquants. L'acide sulfurique concentré a laissé la cinchotine sans modification. L'acide sulfurique à 50 0/0, à la température du B.-M., l'a transformée pour les deux tiers en un *acide sulfonique* qu'on isole à l'état de *sel ammoniacal*. L'acide lui-même est en petites aiguilles peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool aqueux, F. 245-246°.

La base, régénérée par l'ammoniaque et transformée en sulfate, a fourni des crist. contenant des quantités d'eau très variables ; mais tous ces sels, après dessiccation, f. 195°, comme le sulfate de cinchotine. La cinchotine régénérée a conservé même solubilité et même pouvoir rotatoire.

L. BOUYEAULT.

Sur quelques tropéines de la série de la triacétonamine ; C. HARRIES (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 296, p. 328-343 ; 12.7.97). — Après un aperçu historique sur la tropine et la ψ -tropine, l'auteur rappelle que les bases de la série de la tropine, de la constit. asym. de laquelle dérivent les 2 stéréo-isomères, la tropine et la ψ -tropine, se rattachent à la vinylacétonamine non sym., et non à la triacétonamine sym. En effet, cette dernière ne donne qu'une alcalamine par réduction, tandis que la vinyldiacétonamine donne ainsi deux alcalamines stéréoisomériques [*Bull. (3)*, t. 18, p. 493]. La méthylation des deux vinyldiacétonalcalamines α et β par CH₃I fournit des dér. tout à fait comparables aux deux tropines :

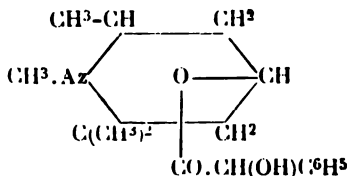


Les formules données par l'auteur pour les formes instables β et

pour la tropine, différent de celles-ci par la position du groupe OH qui est placé en dehors de l'hexagone, soit $>\text{CH-OH}$.

Ces alcalamines ont été converties en dér. *phénylglycoliques*, d'après la méth. de Ladenburg par l'action de l'ac. *phénylglycolique* et HCl étendu. Les dér. de la série stable ainsi obtenus, correspondent par leur action physiologique à la ψ -*homatropine*, tandis que les dér. de la série instable agissent comme l'*homatropine*, c.-à-d. déterminent la dilatation de la pupille.

Méthylation de l' α -vinyl-di- α -acétone-alcalamine stable, f. à 136-137°. — Après un contact de 5 jours de 24 gr. d'alcalamine avec 50 gr. CH_3I et 75 cc. de méthanol, on a distillé le dissolvant et l'excès de CH_3I , repris le rés. oléag. par NaOH et l'éther pour enlever les bases libres. La masse saline qui reste est l'iodure de α -*vinyl-di- α -acétone-alcammonium* $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{OAz}(\text{CH}_3)^2\text{I}$, qui crist. en lam. décompos. vers 270°. — Les bases enlevées par l'éther sont de l'*alcalamine* non modifiée et de l' α -*vinyl-méthylvinyl-di- α -acétone-alcalamine*; on les sépare par l'éther de pétrole froid qui ne dissout que la base méthylée. Le bromhydrate de celle-ci $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{AzO.HBr}$ crist. dans l'alc. en tables hexag. L'*hydrate* $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{AzO.2H}_2\text{O}$, mis en liberté par NaOH, crist. en lames f. à 39-40°, se déshydratant dans le vide; la *base anhydre* est une huile jaune, dist. à 225-226° (744 mm.), encore liq. à -20°. C'est une base énergique; le *chloraurate* crist. en tables; le *chloroplatinate* en prismes. — α -*Phénylglycolyl-vinylvinyl-di- α -acétone-alcalamine* $\text{C}^{17}\text{H}^{25}\text{AzO}_3$, ou



Avec 10 gr. de méthylalcalamine, 15 gr. d'ac. phénylglycolique et 200 gr. d'eau add. de 1 à 2 gtt. HCl, on a obt. 2 gr. d'un sirop jaune clair, très peu sol. dans H_2O , la ligr., l'éther de pétr., sol. dans les acides. Le chlorhydrate et le sulfate sont oléag.; le picrate et l'oxalate sont microcristallins.

Méthylation de l'alcalamine instable f. à 160-161°. — Elle a été effectuée comme ci-dessus; la β -*vinyl-méthylvinyl-di- α -acétone-alcalamine* $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{AzO}$ crist. dans l'éth. de pétr. en prismes f. à 70-72° et dist. à 220° (744 mm.), elle est sol. dans H_2O ; l'amylate de sod. la transf. après 20 h. d'ébull. dans la base stable α . Le *chlorhydrate* est sol. dans l'alc. et cristallise; le *chloraurate* crist. en pr. volum.:

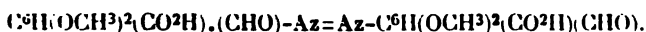
le *chloroplatinate* en crist. déliés. — Le dér. *β*-*phénylglycolique* [groupe $-O.Oc.CH(OH)C^6H^5$ extér. à l'hexag.] s'obt. plus facilement que le dér. α et crist. dans l'éth. de pétr. bouil. en pr. hexag. f. à 108-113°, sol. dans la plup. des diss. Le *chlorhydrate* est une poudre microcrist. déliquescente. Le *chloraure* est en lamelles l. à 158-159°, le *chloroplatinate* crist. en tables. — Suivent qqs expér. physiol.

ED. WILLM.

Sur les alcaloïdes du « *lupinus albus* » et les travaux de Schmidt et Davis; A. SOLDAINI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 191 ; 31.8.97). — A déjà été analysé dans le *Bulletin*.

G.-F. JAUBERT.

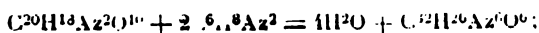
Recherches sur la constitution de l'acide azoopianique; A. CLAUS et E. PREDARI (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 171 ; 12. 3. 97). On parle encore, dans les dernières éditions de nos livres d'enseignement, sous le nom d'acide azoopianique, d'un composé sur la nature duquel non seulement Prinz qui le découvrit, mais d'autres encore ont émis des doutes; les recherches de MM. Claus et Predari montrent que le composé en question correspond bien au nom d'acide azoopianique: Il participe à la fois des propriétés de l'acide opianique et de celles des dérivés azoïques



La réduction de l'acide nitroopianique en acide azoopianique s'effectue facilement par l'action de l'amalgame de sodium dans l'eau glacée; on précipite ensuite par l'acide chlorhydrique. Le corps purifié se présente sous forme d'une poudre jaune peu soluble dans l'eau bouill., davantage dans l'alcool et l'acide acétique, il fond à 174° en se décomposant. Par action du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique ou du zinc et de l'ammoniaque, il se forme des produits incolores qui doivent être l'hydrazine et l'amine correspondantes. Les sels de l'acide azoopianique sont tous colorés; ils sont solubles dans l'eau, à part ceux de cuivre, de fer, de plomb et d'argent.

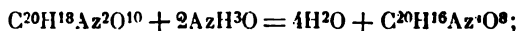
L'acide azoopianique donne avec la phénylhydrazine et l'hydroxylamine des produits d'addition, comme l'acide opianique lui-même, mais avec le concours de deux molécules :

1° En chauffant l'acide azoopianique avec la phénylhydrazine en solution acétique, puis précipitant dans l'eau on obtient une poudre jaune de composition $C^{12}H^{16}N^6O^6$ qui fond vers 258°.



2° En chauffant l'acide azoopianique avec le chlorhydrate d'hydroxylamine en sol. alc. il se forme une matière cristalline jaune; f. 250° en se décomposant.

Il y a ici d'abord formation d'une oxime s'isomérisant en amide, puis qui se combine avec la fonction acide voisine pour donner une imide correspondant à l'acide hémipinique, en perdant une molécule d'eau.



3° Chauffé avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, l'acide azoopianique donne un anhydroacétate qui est en crist. f. 210° et se dissolvant bien dans l'acide acétique. L'acide azotique étendu transforme par l'ébullition l'acide azoopianique en une poudre crist. jaune qui ne fond pas encore à 280°. L'action de l'acide chlorhydrique concentré et chaud sur l'acide azoopianique donne des flocons incolores dont la composition est presque identique avec celle de l'acide azoopianique lui-même.

L. BOUVEAULT.

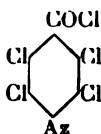
Etude sur l'acide citrazinique (5^e partie); W.-J. SELL et F.-W. DOOTSON (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 1068). — Les auteurs ont étudié l'action de PCl_5 sur l'acide citrazinique. Ils ont fait agir PCl_5 soit dissous à saturation dans POCl_3 , soit en tubes scellés. Ils ont isolé différentes substances qu'ils ont étudiées ainsi que leurs dérivés.

Acide chloro-oxysisonicotique = $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^3\text{AzCl}$ peu sol. dans l'eau l'alcool, l'éther, sol. dans alcalis et carbonates alc. Il accuse une fonction acide au tournesol et deux à la phthaléine.

Acide dichloro-isonicotique. Cet acide se transforme en le précédent, quand on le chauffe au B.-M. avec de la soude en sol. aqueuse. Par l'action de NaOH fondante, il fournit de l'ac. citrazinique. AzH^3 en sol. aqueuse et en tubes scellés à 200° donne de l'acide *chloro-amido-isonicotique* $\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}(\text{AzH}^2)\text{AzCO}^2\text{H}$ crist. en aig. jaunes insol. de l'éther.

Le chlorure de l'acide dichloro-isonicotique bout à 156-157° sous 25^{mm}; il fournit par l'action de AzH^3 la *dichlorisonicotamide* f. 200°, sol. dans l'alc. insol. dans H^2O et CHCl_3 .

Le dichloro-isonicotate d'éthyle f. 65-66°; il est volatil avec la vapeur d'eau, insol. dans H^2O sol. dans les solv. organiques.

Le chlorure de l'acide tétrachloro-isonicotique

f. 47-48°; il n'est décomp. que lent. par l'eau ch.

La *tétrachloro-isonicotamide* obtenue par AzH^3 sur le précédent, f. 235-236°; elle n'est pas hydrolysée par HCl mais bien par AzO^3H , en donnant l'*acide tétrachloro-isonicotique* f. 224-225°, dont le sel d'Ag. est bien plus sol. que celui de l'acide dichloro-isonicotique, ce qui permet de les séparer. Il s'éthérifie à la manière ordinaire; son *éther éthylique* f. 66-67°.

Pentachloro-γ-picoline $\text{C}^6\text{Cl}^5\text{H}^2\text{Az}$. Cette substance, f. 58°, se transforme en acide dichloro-isonicotique quand on la chauffe avec SO^3H^2 à 80° 0/0.

L'acide tétrachloro-isonicotique, chauffé avec de l'eau en tubes scellés à 180°, perd CO^2 en donnant la $\alpha\beta\text{-}\alpha'\beta'$ *tétrachloropyridine* f. 90-94°. On obtient le même résultat en dist. l'acide avec de la glycérine. En remplaçant l'eau par AzH^3 , on obtient suivant la température l'*amidotrichloro-pyridine* fus. à 158-160° ou la *diamido-dichloropyridine* fus. à 200.

L'action de PCl^5 à 300° sur la tétrachloropyridine ou sur l'acide dichloro-isonicotique fournit la *pentachloro-pyridine* f. 124°, crist. dans l'alcool chaud et volatile avec la vapeur d'eau. A. VALEUR.

Camphoroxime (2^e partie) **Les éthers de la camphoroxime;** **Martin O. FORSTER.** (*Chem. Soc.* t. 74, p. 1030; 9.97). — *Ether méthylique*, $\text{C}^{10}\text{H}^{16}=\text{AzO}.\text{CH}^3$. — On l'obtient en chauffant pendant quatre heures dans un appareil à reflux la camphoroxime avec 10 fois son poids d'alcool méthylique contenant un peu de sodium en dissolution et en ajoutant peu à peu de l'iode de méthyle pendant l'opération. On distille ensuite dans un courant de vapeur d'eau; on fait l'extrait éthéré de l'huile obtenue et on le lave à l'acide chlorhydrique étendu et à l'eau. L'éther est une huile colorée, à odeur de camphre, bouillant à 181.5-182.5 sous 357mm et à 210° sous la pression atmosphérique; de densité 0.9631 à 20°, de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{20} = -13.05$ à 20°; ne réduisant pas le nitrate d'argent ammoniacal, ni la liqueur de Fehling; soluble dans les acides concentrés d'où l'eau la reprécipite; décolorable par les

alcalis. L'auteur a préparé et étudié le nitrate et l'iodhydrate de cet éther.

Éther éthylique $C^{10}H^{16} = AzO.C^2H^5$. — Préparation analogue à la précédente. L'éther est une huile limpide, entraînable par la vapeur d'eau, à odeur de fruit, bouillant à 185° sous 336mm et à $218-219^\circ$ sous 765mm ; de densité 0.947 à $23^\circ 5$; de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -19^\circ$ à $23^\circ 5$. Son nitrate ne cristallise pas et son iodhydrate est déliquescant. Les autres propriétés sont analogues à celles de l'éther méthylique.

Éther benzylique $C^{10}H^{16} = AzO.CH^3.C^6H^5$. — Préparation à peu près semblable aux précédentes. En distillant sous la pression atmosphérique le produit huileux formant cet éther, on obtient un dédoublement en camphoroxime et benzaldéhyde. Avec l'acide sulfurique concentré, l'éther benzylique se transforme en un mélange de camphoroxime et de carbure $C^{14}H^{12}$.

Dérivé acétylé $C^{10}H^{16} = AzO.CO.CH^3$. — Obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur le dérivé sodé de la camphoroxime au sein de l'éther. La distillation à la pression ordinaire décompose ce corps en nitrile campholénique et acide acétique. Il ne réduit le nitrate d'argent ammoniacal qu'après une longue ébullition ; son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -45^\circ 8$; la phénylhydrazine le dédouble en acétylphénylhydrazine et camphoroxime.

Dérivé benzoylé $C^{10}H^{16} = AzO.CO.C^6H^5$. — Préparation analogue à la précédente. L'huile obtenue se solidifie en prismes striés, solubles dans l'alcool, l'acétate d'éthyle, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique et la benzène, peu solubles dans le pétrole froid, fondant à $88-90^\circ$, de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -40^\circ 7$. L'acide sulfurique et la phénylhydrazine à froid donnent des décompositions analogues à celles qui se produisent pour le dérivé acétylé.

Bromhydrate de camphoroxime $C^{10}H^{16} = AzOH.HBr$. — Obtenu par l'action du brome sur la camphoroxime en solution acétique. Ce corps se présente en petits crist., sol. dans l'alcool et l'acétate d'éthyle, moins sol. dans la benzène, l'éther, l'acétone et le chloroforme, insol. dans le pétrole et le sulfure de carbone ; f. 174° , décomposable par l'eau ; $[\alpha]_D = -35^\circ 8$ à $22^\circ 5$.

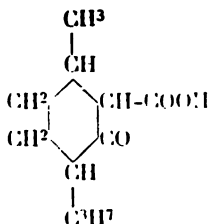
Platinochlorure de camphoroxime $(C^{10}H^{17}AzO)^3H^3PtCl^6$. — Se présente en crist. rouges, insol. dans l'éther, la benzène, le pétrole, sol. dans l'acétone.

Camphoroxime inactive. — Obtenue en chauffant le camphre provenant de l'oxydation du bornéol inactif avec un poids égal de chlorhydrate d'hydroxylamine et la quantité équivalente de soude ; elle possède les propriétés de la modification active ; mais tandis que celle-ci est dimorphe, l'autre est trimorphe à la façon des composés racémiques et pseudoracémiques. L'auteur donne d'ailleurs les détails cristallographiques relatifs aux substances qu'il a étudiées.

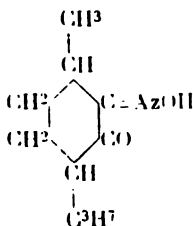
A. HÉBERT.

Recherches sur la menthone ; G. ODDO (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 97 ; 31.8.97). — I. *Sur les acides menthocarboniques et dicarboniques.* — Si l'on fait agir 1 mol. de Na sur 1 mol. de menthone dissoute dans 10 vol. d'éther absolu et sec, on remarque qu'une partie du sodium reste inattaquée. On est obligé d'ajouter 1,5 de mol. de menthone pour que tout le Na entre en réaction. Si l'on fait alors passer, dans la solution obtenue, un courant de CO_2 sec et à basse température, on obtient deux acides carboxyliques : l'acide menthone-monocarbonique et l'acide dicarbonique correspondant de Brühl.

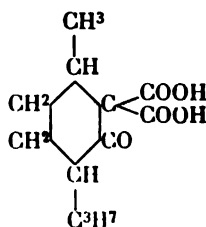
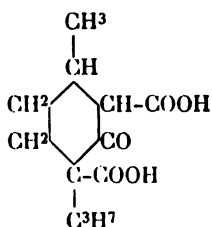
L'acide monocarbonique se comporte comme l'ac. acétacétique et répond à la formule :



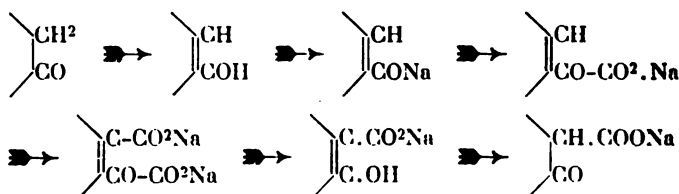
il donne avec $\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^6$, la coloration violette, réaction caractéristique des acides cétoniques et réagit avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine. Il donne, en outre, un éther soluble dans les alcalis et se transforme sous l'action de l'ac. azoteux en isonitrosomenthone :



Pour l'acide menthodicarbonique, l'auteur propose les deux formules suivantes :



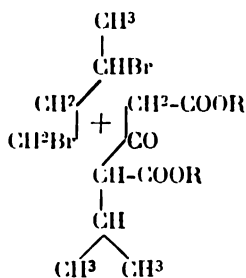
D'après ces formules, l'acide monocarbonique peut avoir pris naissance de cette façon :



ces diverses transformations prenant naissance sous l'action successive de H^2O , de Na , de CO^2 et enfin de H^2O .

D'après ces données, le produit de la réaction de Na sur la menthone doit contenir : 1° un terpinol monosodé devant, sous l'action de CO^2 et H^2O , redonner de la menthone ; 2° un terpinol disodé qui, sous l'influence de ces mêmes agents, donne de l'acide menthone-monocarbonique ; enfin, 3° un terpinol trisodé qui donne l'ac. menthone-dicarbonique.

L'auteur a cherché à faire la synthèse de l'ac. dicarbonique par la condensation du dibromobutane-1.3 et de l'éther isopropylacétone-dicarbonique :

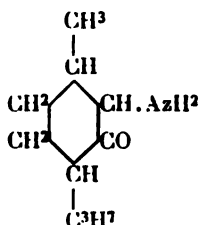


Cet essai n'est pas encore terminé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Pour préparer les acides menthocarb-

niques, on fait agir la quant. théorique de Na sur la menthone en sol. dans l'éther absolu, puis on sature par CO^2 en refroidissant; ensuite, on verse sur de la glace et sature à nouveau par CO^2 . En extrayant par l'éther, on obtient un peu de menthol, de menthone et de menthopinacone. — On acidifie alors avec HCl et extrait à nouveau par l'éther, puis l'extrait étheré est traité par une lessive alcaline. L'acide monocarbonique est soluble dans la lessive, tandis que l'ac. dicarbonique est insoluble.

L'ac. monocarbonique est une huile épaisse et incolore qui se décompose lentement si on la chauffe. Son sel d'Ag se décompose vers 100° , de même que celui de l'ac. acétacétique. En faisant réagir du nitrite de soude sur de l'ac. menthocarbonique en suspension dans H^2O , l'auteur a obtenu l'isonitrosomenthone, non crist. et sol. dans les alcalis qui, sous l'influence de Zn, se réduit en donnant la menthonamine :

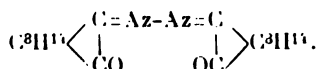


Chlorhydrate, F. $181-183^\circ$. *Chloroplatinate*, F. $175-180^\circ$. — Ce chloroplatinate montre une réaction particulière : en le chauffant, il se décompose en chloroplatinate d'ammoniaque et thymol.

L'ac. menthodicarbonique fond, d'après l'auteur, à $140-141^\circ$ et, d'après Brühl, à $128^\circ,5$; combiné à 1 mol. de diazobenzène, il donne une comb. rouge F. $126-128^\circ$.

G. F. JAUBERT.

Sur quelques substances du groupe du camphre; G. ODDO (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 117; 31.8.97). — 1° *Biscamphanonazine*. — Ce dérivé a été obtenu par l'action de l'hydrazine sur la camphoquinone en solution acide



Crist. dans H^2O en feuillets F. $117-118^\circ$, HCl concentré et chaud agit d'une façon inverse en redonnant de la camphoquinone et du chlorhydrate d'hydrazine. — La biscamphanonazine est identique

SOC. CHIM., 3^e SÉR., T. XX, 1898. — Trav. étrang.

à l'azocamphanone d'Angeli, obtenue par la monocétoazocamphanone. Par réduction avec Zn et CH_3COOH , on obtient de l'aminocamphre ;

Transformation de la camphoquinone en ac. camphorique, en présence de HI et P (amorphe) à 150°. — La camphoquinone, chauffée à 115-125° avec HI et du phosphore rouge, ne réagit pas, mais à 150°, elle est totalement transformée en ac. camphorique.

3° Sur la position de l'atome de brome dans l'ac. bromocamphorique et dans le bromocamphre. — L'ac. camphocarbonique, sous l'influence de AzO^2H se transforme en isonitrosocamphre. L'acide bromocamphorique n'est pas susceptible de cette réaction, d'où l'auteur conclut que dans cet ac. le groupe $-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CO}-$ de l'ac. camphorique est remplacé par $-\text{CBr}(\text{COOH})-\text{CO}-$. Le bromocamphre doit aussi avoir son atome de Br en β , car il se transforme facilement en ac. bromocamphorique ;

4° Sur la constitution de l' α et du β -dibromocamphre. — L'auteur a trouvé qu'en faisant agir Na en présence d'éther absolu sur de l' α -dibromocamphre, il se forme un dibromodicamphre ($\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{BrO}$)², aiguilles blanches F. 128-129°. — Cette subst. se décompose facilement en éliminant HBr. — En faisant la même réaction avec le β -dibromocamphre, les deux atomes de Br sont aussitôt éliminés ;

5° L'auteur estime, au sujet de l'assemblée des naturalistes allemands, à Brunswick, et où l'on devait tenir un congrès sur la constitution du camphre que le moment n'est pas encore venu.

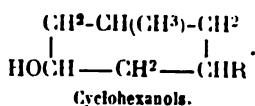
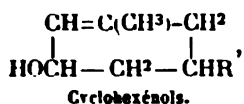
G.-F. JAUBERT.

Recherches sur la série hydroaromatique ; E. KNOEVENHAGEL (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 297, p. 113-137 ; 12.8.97). — Ce mémoire est un aperçu théorique sur les résultats signalés dans une série de mém. qui suivent, avec la collab. de divers aut. Ces mém. font suite à des rech. antérieures, not. *Bull.* (3), t. 14, p. 168 ; t. 16, p. 419, 806.

Les cyclohexénones dér. des dicétones-1.5 ont pour constit. $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}^3)-\text{CH}^2$ (R = H, méthyle, etc.) ; la nature cétonique en $\text{CO}-\text{CH}^2-\text{CH}^3\text{R}$ est établie par les réactions des cétones, mais les propr. optiques sont celles d'alcools desmotropes $\begin{matrix} \text{HOOC} = \dots \\ | \\ \text{CH} = \dots \end{matrix}$. La position de la double liaison est établie par les prod. d'oxydation.

L'hydrogénation des cyclohexénones conduit à des prod. qu'on

avait envisagés comme des *cyclohexénols*, mais une étude plus approfondie a fait voir que l'on obtient ainsi des *cyclohexanols*



En effet, ces soi-dis. hexénols donnent par oxydation le même produit, c.-à-d. une *cyclohexanone* et non une *cyclohexénone*. Les propr. ph. de ces 2 classes de cétones sont très différ.

	CYCLOHÉXÉNONES.	CYCLOHÉXANONES.
Méthyl-.....	200-201°	169-170°
Diméthyl-.....	211°	181-182
Méthylisopropyl-.....	211	222°

Les données antérieures relatives aux hexénols cycliques se rapportent, en réalité, à des *cyclohexanols*, c.-à-d. à des hexahydro dérivés, accompagnés d'un peu de tétrahydrure. Les notes suiv. rectifient les données dans ce sens.

Pour le surplus des considérations théoriques, nous devons renvoyer au mém. original.

ED. WILLM.

Constit. des cyclohexénones dér. des 1.5-dicétones; E. KNOEVENHAGEL et A. SCHURENBERG (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 297, p. 138-150). — Les auteurs ont recherché si, outre le caractère cétonique, les cyclohexénones pouvaient, comme le portent à croire les caractères physiques (réfraction molécul.), fonctionner comme alcools, avec le groupement HOCH . — Le caractère cétonique est établi par la production d'oximes et d'hydrazones, quoique difficilement. On a cherché à établir la fonction alcoolique par la formation d'éthers et de phényluréthanes. Les anhydrides et chlorures d'acides se sont montrés sans action, ainsi que l'isocyanate de phényle sur la *diméthylcyclohexénone* et sur la *méthyl-1-isopropyl-3-cyclohexénone-5*, réactions qui réussissent avec le *triméthylcarbinol* et avec la *m.-méthyl-dihydro-résorcine*. — Les cyclohexénones fonctionnent donc en général comme cétones et non comme alcools.

La *méthyl-1-cyclohexénone-5* est miscible à l'eau, mais en laissant un résidu insol. La p. sol. dist. à 199-200°; $D_{15} = 0,9764$; $n_D^{20} = 1,4920$ à 18°,5; la p. insol. b. à 200-201°; $D_{15} = 0,9659$; $n_D^{20} = 1,4711$ à 20°,5. Cette hexénone paraît donc exister simulta-

nément sous la forme cétonique et sous la forme alcoolique. — D'après les recherches de Hagemann (*Bull.*, t. 10, p. 885), de Rübel et de Knoevenhagel, les auteurs concluent pour les cyclohexénones à la formule donnée plus haut.

Méthyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclohexénone-(5). — Elle fournit 2 oximes stéréoisom., f. à 88° et à 117-118°. Cette dernière, $C^{10}H^{17}OAz$, est peu sol. dans H_2O et dans la ligr., sol. dans l'alc. et le benz. Son dér. *benzoylé* crist. dans l'alc. faible et fond à 155°. — La *phénylhydrazone*, très instable, est en crist. durs, jaunes et brillants, f. vers 60°, sol. dans le chlorof., peu dans la ligr. et l'ac. acét.

Les expér. suiv. ont été entreprises pour voir si les alcools tertiaires réagissaient avec l'isocyanate de phényle. — Le triphénylcarbinol n'a pas fourni ainsi une uréthane, mais bien le triméthylcarbinol et la méthyldihydrorésorcine. La *phényluréthane du triméthylcarbinol* $C^{14}H^{15}O_2Az$ crist. dans l'éther et f. à 136°; elle est sol. dans le chlorof., l'éther, l'alc., peu dans la ligr. et l'ac. acét. froid. — La *phényluréthane de la m.-méthyldihydrorésorcine* fond à 96-97° après cristall. dans le benzène. ED. WILLM.

Sur les degrés d'hydrogénation du toluène; E. KNOEVENHAGEL et J. TUEBBEN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 297, p. 150-160). — *Cis-méthyl-(1)-cyclohexanol-(5)* ou *HEXAHYDRO-M.-CRÉSOL*. — Le prod. désigné comme méthyleyclohexénol (*Bull.*, t. 16, p. 807) est, en réalité, un hexanol avec un peu de dér. tétrahydrogéné. Pour obtenir le dér. hexahydrogéné, c.-à-d. l'hexanol pur, il a été traité par H en sol. acétique, puis par la poudre de zinc, pour le débarrasser d'éther acétique possible; il a été traité ensuite par BaO^2H^2 et distillé avec la vap. d'eau, puis rectifié. L'hexahydrocrésol pur dist. à 174-175° (760 mm., corr.); $D_{16} = 0,91905$; $n_D = 1,4579$ d'où réfr. mol. = 33.77. C'est une huile épaisse à odeur de menthol. — Son *éther acétiq.* bout à 193-194° (754 mm.); la *phényluréthane* crist. dans l'alc. add. de ligr., f. à 91°. — Le *chlorure* (hexahydro-m.-chlorotoluène) b. à 56-57° (10 mm.); $D_{15,4} = 0,9706$. — Le *bromure* est une huile incol., dist. à 70-71° (10 mm.); $D = 1,2543$. — L'*iodure* dist. à 82-83° (10 mm.); $D = 1,5516$; Wallach l'a obt. comme dér. de la pulégone, avec ébul. à 100-110° (30 mm.) (*Bull.*, t. 16, p. 799). — L'oxyd. de l'hexanol par CrO_3 fournit la *méthyl-(1)-cyclohexanone-(5)* qui, purifiée par sa comb. avec SO_3NaH , est un liq. incol. à odeur de menthol, dist. à 169-170° (760 mm., corr.); volatil. avec vap. d'eau; $D_{10,4} = 0,9213$; $n_D = 1,41174$; réfr. moléc. 32.10. Cette cétone a été obt. par Wallach en partant de la

pulégone (*loc. cit.*), posséd. un pouv. dextrogyre; par Tiemann et Schmidt, à l'aide de la pulégone et de l'isopulégone (*Bull.*, t. 16, p. 1885; t. 18, p. 897); enfin, sans pouv. rot. par Einhorn et Ehret, en partant de l'ac. β -méthylpimélique (*Bull.*, t. 18, p. 786). Les auteurs résument dans un tabl. les pples propr. de ces méthyl-(1)-cyclohexanones, tableau d'où ressortent certaines divergences. — Sa *semicarbazone* f. à 178-179° et son oxime est oléag. — La déshydratation par P_2O_5 de l'hexanone donne un *tétrahydro-toluène* (*méthylcyclohexène*), dist. à 103-104° (753 mm.; corr. 105-106°); $D_{20,4} = 0,8048$; $n_D = 1,4454$, prop. du soi-dis. dihydro-toluène décrit par Wallach (*loc. cit.*). Son *dibromure* $C_7H^{12}Br^2$ dist. à 117-118° (20 mm.); $D_{15} = 1,5718$. — La réd. par la poudre de Zn et l'ac. acét. de l'iodure de méthylhexanol (v. plus haut), fournit l'*hexahydro-toluène* ou *méthylcyclohexane*, liq. b. à 103° (760 mm.); $D_{18,5/1} = 0,76621$; $n_D = 1,41705$, obt. récem. par Zelinski.

ED. WILLM.

Sur les degrés d'hydrogénation du m.-xylène; E. KNOEVEN HAGEM et Mac GARVEY (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 297, p. 160-168). — **Cis-DIMÉTHYL-(1.3)-CYCLOHEXANOL-(5)** ou **HEXAHYDRO-1.3.5-XYLÉNOL** $C_8H^{16}O$. — A été préparé par hydrogén. complète du soi-disant hexénol ou tétrahydroxylénol (*Bull.*, t. 16, p. 807), qui est pppt formé de l'alcool *trans*; l'hydrogénation complète donne l'alcool *cis*, huile plus fluide, dist. à 187-187°,5 (corr.); $D_{21,4} = 0,9109$; $n_D = 1,454$; dist. avec vap. d'eau. Le *der. acétylé*, dist. à 201-202° (corr.); $D_{21} = 0,9226$; $n_D = 1,437$. — La *phényluréthane* $C^{15}H^{21}O^2Az$, f. à 110°, sol. dans l'éth., l'alc., le benz., peu dans la ligroïne. — Le *bromure* $C^8H^{15}Br$ b. à 67-69° (6 mm.); à 185-190° vers 760 mm.; $D_{15} = 1,2037$. L'*iodure* dist. à 92-93° (10 mm.); $D_{15} = 1,439$. — La *diméthyl-1.3-cyclohexanone*-(5), obt. par oxyd. de l'hexanol, est une huile incol., insol. dans l'eau, dist. à 181-182° (corr.); $D_{17} = 0,8994$; $n_D = 1,445$. Sa *semicarbazone* f. à 190-191°, sol. dans l'eau ch. et dans l'alc. fr., le chlorof., peu dans l'éther; la *semicarbazone de l'hexénone* corresp. (diméthyl-cétocyclohexène) (*Bull.*, t. 14, p. 173), f. à 179-180°. — L'oxime de la cyclohexanone f. après cristall. dans l'alc. aq. à 73°. — Traitée par P_2O_5 , l'hexanone fournit le *tétrahydro-m.-xylène* ou Δ_2 -*diméthyl-1.3-cyclohexène* C^8H^{14} , liq. mobile dist. à 124-125° (corr.); $D_{18} = 0,8005$; $n_D = 1,443$. Le carbure décrit (*Bull.*, t. 16, p. 808) comme *dihydro-m.-xylène* doit être considéré comme le *der. tétrahydré* décrit ici; en effet, il dérive d'un hexanol et non d'un hexénol comme on l'avait pensé. Le *dibromure* $C^8H^{14}Br^2$ est une

huile dense, dist. à 105-107° (6 mm.) ; $D_{18,5} = 1,539$. — Le diméthyl-*(1.3)-cyclohexane* ou *hexahydro-m.-xylène* C^8H^{16} dér. de l'iodure de cyclohexanol, b. à 120° (corr.) ; $D_{16} = 0,7736$; $n_D = 1,447$. Traité par le mél. nitrosulfurique, il fournit le trinitro-m.-xylène fus. 172-174°.

ED. WILLM.

Sur le menthol symétrique ; E. KNOEVENHAGEL et G. WEDERMANN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 297, p. 169-174). — *Cis-méthyl-(1-isopropyl-(3)-cyclo-hexanol-(5))* ou *cis-menthol sym.* — Le tétrahydrocarvaacol décrit (t. 16, p. 807) est en réalité un tétrahydrure constitue surtout le *trans-menthol sym.* Traité par IH , puis par poudre de Zn et l'ac. acétique, il fournit le *cis-menthol sym.*, propriétés presque identiques. C'est une huile ayant l'odeur de menthol, dist. à 226-227° (corr.) ; $D_{13,6} = 0,902$; $n_D = 1,4645$, encore liq. à -20°. — L'*acétate* b. à 235-236° (752^{mm}) ; la *phényluréthane* sol. dans l'alco., l'éther, le chlorof., fond à 88°. — Le *chlorure* $C^{10}H^{19}Cl$ est une huile incolore dist. à 94-96° (12^{mm}) ; $D_{14} = 0,972$; le *bromure de menthyle sym.* b. à 104-106° (12^{mm}) ; $D_{16} = 1,1992$. L'*iodure* dist. à 133-134° (12^{mm}) ; $D_{16} = 1,4016$.

Oxydé par le mél. chromique, le menthol sym. fournit la *menthone sym.* (*méthyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclo-hexanone-(5)*), huile fluide, incolore, encore liquide à -20°, distillant à 222° (corr.) ; D_{16} à 18° = 0,904 ; $n_D = 1,45359$. Sa *semicarbazone* sol. dans le benz. très peu dans l'eau, l'éther, la ligr., fond à 176-177°. — La *semicarbazone* de l'hexénone corresp. (*menthénone sym.*) f. à 166-167°. — *Méthyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclohexène (m.-menthène)* obtenu en traitant le menthol sym. par P^2O^5 est un liq. mobile, décolor. par le froid MnO^4K , dist. à 169-170° (corr.) ; $D_{16} = 0,8187$; $n_D = 1,4560$. Le *dibromure de m.-menthène* $C^{10}H^{18}Br^2$ dist. à 153-155° (19^{mm}) ; $D_{16} = 1,521$. — Le *méthylisopropylcyclohexane* ou *m.-menthane*, obt. en réduisant l'iodure de menthyle, distille à 167-168° (756^{mm}) ; $D_{14} = 0,8033$; $n_D = 1,44204$.

ED. WILLM.

Rectification relat. aux tétrahydrophénols et aux dihydrobenzènes ; E. KNOEVENHAGEL et K. WEDEMEYER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 297, p. 175-185). — Les auteurs ont répété les expériences antérieures et ont reconnu ainsi que les comp. décrits comme des tétrahydrophénols sont en réalité des combin. hexahydrogénées ne renfermant que de petites quantités de tétrahydrure. — Les hexanones résultant de l'oxyd. des trans-hexanols ont bien les propr. des cétones décrites dans les notes précédentes et leur analyse conduit aussi à des dér. hexahydrog. ; ces hexanones fournissent

des semicarbazones dont le p. de f. est sensiblement le même que celui des semicarbazones des hexanones dér. des cishexanols.

F. des semicarbazones des cyclohexanones (5).

	dérivés des trans-hexanols.	dérivés des cis-hexanols.
Méthyl (1)	179-180°	178-179°
Diméthyl (1.3)	194-196	190-191
Méthyl (1)-isopropyl (3)	179-181	176-177

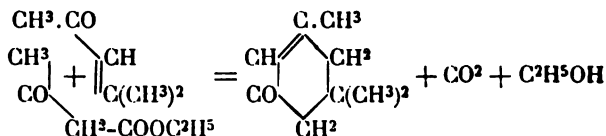
La réd. de la diméthylcyclohexénone par Na et l'éther aqueux, conduit non à l'hexénol, mais à l'hexanol; il se forme beaucoup de prod. second., notamment 60 0/0 d'un corps résineux cristall. dans l'al. et fus. à 209-211°. — La réd. des cyclohexanones par Na et l'al. abs. donne des hexanols à consistance épaisse, p. cons. des transhexanols, dont les propr. sont un peu différ. de celles des cishexanols et des transhexanols obt. directement. Ces propr. sont rés. dans le tableau suiv. pour ces transhexanols :

	ÉBULLITION corr.	D.	n_D	RÉFRACTION moléculaire.
Méthyl.....	174-175°	0,9228 16°	1,45895	33,77
Diméthyl.....	187-187,5°	0,9019 16°	1,45739	38,67
Méthylisopropyl.....	227-228°	0,8880 22°	1,45865	47,30

Les cyclohexènes prod. par l'action de P_2O_5 sur ces transhexanols ont pour p. d'ébull.: le méthylcyclohexène, 105-106°; le diméthyl-, 125° (corr.); le méthylisopropylhexène, 169° (corr.). On avait trouvé précéd. pour ces carbures (cyclohexadiènes) les nombres 106-107°, 123° et 171-172° (*Bull.*, t. 16, p. 808). — *Transf. directe des cyclohexénones en cyclohexanones.* — Elle a lieu par l'action de H_2 et réd. de l'iodure formé par Zn et l'ac. acét.; le rendement est de 20 0/0 et il se forme en même temps de l'hexanol et des dér. iodés. Les hexanones obt. purifiées par $NaHSO_3$ donnent des semicarbazones présentant des divergences avec celles décrites précéd. Ces semicarbazones ne sont donc pas propres à caractériser ces corps.

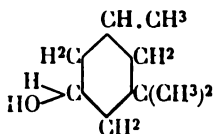
E. WILLM.

Synthèse et constit. de l'isophorone ; E. KNOEVENHAGEL et C. FISCHER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 297, p. 189-203). — Les auteurs ont obtenu l'*isophorone* ou *triméthyl-(1.3.3)-cyclohexénone-(5)* par l'action de l'éthylate de sodium sur un mél. équival. d'oxyde de mésityle et d'éther acétylacétique (à +5° pendant huit jours).



Mais il se forme interméd. l'éther d'un acide dicétone carbonique qu'on saponifie par SO^4H^3 à 20 0/0 ; l'*isophorone* est ensuite entraînée par un courant de vap. d'eau. L'*isophorone* $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}$ ainsi obtenue est de tous points identique avec celle décrite par Kerp et obt. à l'aide de l'acétone (*Bull.*, t. 16, p. 1068). Ebul. 213-214° (corr.). $D = 0,9228$ à 18° ; $n_D = 1,4766$. Sa *semicarbazone* crist. en fines aig. f. à 186° ; la *phénylhydrazone* f. à 68-69° ; l'*oxime* dist. à 134° (16^{mm}) et f. à 74-75° ; le *dér. benzoylé de l'oxime* $\text{C}^{16}\text{H}^{19}\text{AzO}^3$ crist. en aig. incol. f. à 99°. — Traitée par PCl^3 , l'*isophorone* fournit du *triméthyl-(1.3.3)-chloro-(5)-cyclohexadiène* $\text{C}^9\text{H}^{13}\text{Cl}$, liq. limpide, dist. à 62° (12^{mm}). — L'action de Na sur l'*isophoronoxime* diss. dans l'alc. abs. fournit le *triméthylamino-(5)-cyclohexène-(1)* ou *isophorylamine*, base dist. à 77° (16^{mm}; 81 à 85°, Kepp). Son dérivé *benzoylé* crist. en aig. soyeuses fus. à 122° ; le *chlorhydrate* sol. dans l'eau et insol. dans l'éther se décomp. vers 200° sans fondre.

Réd. de l'isophorone : Transdihydro-isophorol



Cette réd. a été effectuée par Na et l'alc. abs. à l'ébull. Le prod. a l'odeur du menthol, il fond à 34°,5 et dist. à 95 (15^{mm}) ou à 196° (760^{mm}; corr.); $D_{40} = 0,8778$ (aussi obt. par Kerp, *loc. cit.*). — Le *cis-dihydrophorol*, obt. par l'action de IH , puis de Zn sur la comb. *trans*, ne cristall. pas dans un mél. réfr. et dist. à 92° (12^{mm}) ; à 201-203° (750^{mm}) ; $D_{16} = 0,9006$; à 40° = 0,8906 ; n_D à 16° = 1,455.

(1) Ou un dérivé du cyclohexane, ce qui reste à déterminer.

Le *dér. acétylé* de ces deux dihydrophorols dist. à 209-210°. — *Dihydro-isophorone*. Obt. par oxydation des deux dihydrophorols, c'est un liq. à odeur de menthe, dist. à 188,5-189,5 (760^{mm}, corr.); $D_{15} = 0,8923$; $n_D = 1,4455$; son *oxime* f. à 58°; la semicarbazone est en crist. mamelonnés f. à 204°. — Le *triméthyl-(1.3.3)-cyclohexène-5* (Δ_4 ou Δ_5) a été obt. par l'action de P^{205} sur le triméthylcyclohexanol solide; c'est un liq. limpide, à odeur de ligr., dist. à 139-141° (760^{mm}); $D_{20} = 0,7981$; $n_D = 1,4453$; ses propr. sont celles de l'isogéraniol de Tiemann et Semmler. — L'*iodure de dihydroisophorol* $C^9H^{17}I$, dist. à 97-98° (12^{mm}); $D_{20} = 1,3804$. Traité par Zn et ac. acét. il donne le *triméthyl-(1.3.3)-cyclohexane* qui dist. à 137-138° (760^{mm}); D à 15° = 0,7848; $n_D = 1,4324$. ED. WILLM.

Sur la cantharidine; H. MEYER (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 392-411; 30.8.97). — L'auteur établit l'existence d'un carboxyle libre dans la cantharidine, car elle neutralise exactement à froid une molécule de potasse.

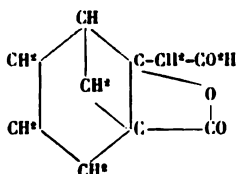
L'éthérification par l'alcool et l'acide chlorhydrique ne se fait pas, mais la potasse et l'iodure de méthyle à 100° la transforment en un *éther diméthylque* qui forme de beaux cristaux incolores F. 81-82°, Éb. 296-298°, aisément saponifiés par la potasse alcoolique ou l'acide chlorhydrique concentré. Cette expérience montre que la potasse à chaud a transformé la cantharidine en un acide bibasique qui a été ensuite éthérifié; il faut donc que ce composé contienne un second carboxyle à l'état de groupe lactonique. Il semble de plus très vraisemblable que, dans cet acide lactonique, l'atome d'oxygène qui forme la chaîne est lié à un atome de carbone tertiaire.

La phénylhydrazine réagit sur la cantharidine en donnant trois substances qui ont été prises pour des hydrazones; l'auteur montre que ces trois composés sont en réalité des *hydrazides*, dont ils possèdent toutes les propriétés réductrices.

L'hydrazone d'Auderlini et Spiegel fond à 237-238°; on trouve dans ses eaux-mères un *hydrate* fondant à 194° qui, maintenu longtemps à 105°, perd une molécule d'eau et se transforme dans le corps précédent, ce qui est dû simplement à la déshydratation de l'acide-alcool provenant de l'hydratation de l'acide lactonique; cette hydratation est facilitée de ce fait que l'anhydride de l'acide-alcool est uni à un atome de carbone tertiaire.

L'action de l'hydroxylamine montre également qu'il n'y a pas de carboxyle acétonique ou aldéhydique dans la cantharidine.

Ces divers faits conduisent à donner à ce produit la constitution suivante :



L. ROUVEAULT.

Sur l'essence de girofle ; E. ERDEMANN (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 143-156 ; 14.9.97). — L'essence de girofle, traitée par les lessives étendues, laisse un résidu qu'on nomme les *échappés*, qui sont formés d'un sesquitorpène, le *caryophyllène* bouillant à 123-124° sous 13 mm. et d'*acétate d'eugénol* qu'on enlève par un traitement à la potasse alcoolique ou à la lessive bouillante. Cet acétate bout à 115-146° sous 8^{mm},5, à 281-282° sous 751 mm. et fond à 29-30°. Ces échappés contiennent également une faible quantité d'acide salicylique. On a pu caractériser également une trace de furfural.

L. ROUVEAULT.

Sur la sitostérine, contribution à l'étude des cholestérines végétales (phytostérines) ; R. BURIAN (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 551-574 ; 30.9.97). — M. Thomas a donné le nom générique de *phystotérine* aux diverses cholestérines végétales. MM. Manuthner et H. Paschkin en ont trouvé une source assez abondante dans les issues de meunerie, c'est-à-dire les germes de froment ou de seigle.

Les germes broyés sont soigneusement épuisés à l'éther qui leur enlève un corps gras que l'on saponifie par la potasse alcoolique. Ce résidu éthéré contient outre ces graisses la cholestérine végétale. On reprend le savon par l'eau et on précipite par le chlorure de calcium qui précipite un savon calcaire, entraînant avec lui la sitostérine. On le lave à l'eau, le sèche et l'épuise avec l'acétone. L'extrait acétonique riche en sitostérine est une masse sableuse qu'on redissout dans l'éther qui laisse le savon calcaire entraîné. La solution éthérée, d'abord lavée à l'acide chlorhydrique, pour enlever les dernières traces de chaux, est ensuite lavée avec une lessive étendue pour enlever les acides gras. L'éther ne contient plus alors que la sitostérine, qu'on fait recristalliser dans l'alcool méthylique. Elle forme alors des lamelles qui ressemblent beaucoup à la cholestérine des calculs biliaires, mais elles fondent à 137° au lieu de 148°. Hesse a déjà décrit une phytostérine fondant

à 132°5 (*Ann. Ch.*, t. 192, p. 177). L'auteur s'est assuré que le produit n'est pas un mélange de cette dernière avec la cholestérine $\alpha_p = -26^{\circ},55$. La sitostérine cristallise dans l'alcool étendu avec 1 molécule d'eau; ses solubilités sont voisines de celles de la cholestérine avec qui elle est isomère $C_{27}H_{44}O$. Elle fixe le brome en donnant un *dibromure* f. 98°, l'*acétate* f. 124°,5 (acétate de cholestérine à 114), son *propionate* à 108°,5, son *benzoate* à 145-145°,5. Son *éther chlorhydrique* préparé par PCl^5 fond à 87°,5. Le sodium et l'alcool amylique le transforment en un *hydrocarbure encore non saturé* correspondant au cholestène, le *sitostène* $C_{27}H_{46}$, f. 67-68° (cholestène à 89-90°) $\alpha_p = -38^{\circ},79$. Le *dibromure de sitostène* fond mal, il se ramollit à 70° et fond à 105-110°.

Les eaux-mères alcooliques de la préparation de la sitostérine contiennent une petite quantité d'un autre produit que l'auteur nomme *psitostérine* et qui fond à 132°5, isomère avec la précédente $\alpha_p = -20^{\circ},8$. Son *acétate* fond à 115-120°; le *dibromure* de ce dernier fond à 112°.

L'auteur termine son travail par un tableau rapprochant les propriétés de toutes les cholestérines végétales connues.

L. BOUVEAULT.

Sur les produits de dédoublement de l'albumine par la digestion; S. FRAENKEL (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 433-438; 30.8.97).

— La digestion des matières albuminoïdes, fournit un mélange de protalbumoses et de deutéroalbumoses. Tandis que les premières sont précipitées par le sulfate de cuivre, les dernières ne le sont pas, pas plus d'ailleurs que par le sel marin, ni par la chaleur.

L'auteur précipite les protalbumoses à l'aide du sulfate de cuivre, on sépare aisément le précipiteux poisseux qui se forme, mais il est très difficile de se débarrasser du cuivre en excès, car, par l'hydrogène sulfuré, le sulfure de cuivre reste en solution. On y arrive en se servant du ferrocyanure de baryum qui, en liqueur chaude (75°), est soluble à 1 0 0 et qui précipite à la fois le cuivre et l'acide sulfurique. On acidifie avec de l'acide acétique et on maintient assez longtemps la liqueur chaude; on peut alors filtrer. La liqueur filtrée est ensuite concentrée et précipitée par l'alcool pur. Le précipité, formé de deutéroalbumose, est ensuite lavé à l'alcool absolu, puis à l'éther.

L. BOUVEAULT.

Action de la formaldéhyde sur les substances protéiques; A. BENEDICENTI (*Archiv. f. Physiolog.* 1897, p. 219). — En faisant

agir la formaldéhyde sur la gélatine, sur l'albumine, sur la fibrine sur la caséine, sur le sérum, on constate qu'il se forme entre les deux corps une combinaison chimique qu'on peut désigner par les expressions : formaldéhydegélatine, formaldéhydalbumine, etc.

Ces combinaisons ne sont pas absolument fixes : on peut les détruire partiellement par une ébullition prolongée; on peut le faire surtout en les distillant dans un courant de vapeur. On régénère ainsi les deux éléments de la combinaison : la formaldéhyde et la substance protéique.

M. ARTHUS.

Classification des substances protéiques ; A. WROBLEWSKI (*Centralblatt f. Physiol.*, t. 11, p. 306). — M. Wroblewski propose la classification suivante :

1^{re} CLASSE. — *Substances albumineuses* (Eiweissstoffe) : a) albumines ; b) globulines ; c) substances albumineuses solubles dans l'alcool ; d) albuminates ; e) substances albumineuses coagulées.

2^e CLASSE. — *Substances albumineuses combinées* : a) glycoprotéides ; b) hémoglobine ; c) nucléoalbumines ; d) caséines ; e) histone (?) f) nucléines.

3^e CLASSE. — *Substances voisines des substances albumineuses* : a) kératine ; b) élastine ; c) collagène ; d) amyloïde (?) ; e) protamines, albuminoses et peptone ; enzymes.

M. ARTHUS.

Sur la coagulation du lait par la chaleur ; B. BARDACH (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 199-216 ; 14.9.97). — On sait que le lait chauffé trop longtemps finit par se coaguler ; l'auteur a fait voir que la rapidité de la coagulation croissait avec la température : à 100°, il se coagule en 12 heures ; à 110°, en 5 heures ; à 120°, en 1 h. 1/2 ; à 130°, en 1 heure ; à 140°, en 20 minutes ; à 150°, en 3 minutes.

MM. Cazeneuve et Haddon, qui ont étudié cette coagulation spontanée du lait avant l'auteur (*C. R.*, t. 120, p. 1272), l'ont expliquée par l'action de l'acide formique qui prend naissance par altération de la lactose. L'auteur, sans nier cette action, prétend qu'elle ne suffit pas à expliquer tout le phénomène, et qu'il y a aussi altération de la caséine.

L. BOUVEAULT.

Sur les matières albuminoïdes du lait de vache ; K. STORCH (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 244-281 ; 14.9.97). — L'auteur a soumis le lait frais à l'action de solutions saturées de sulfate de sodium, de sulfate de magnésium et de sel marin dans des conditions variées. Il conclut de ses recherches que le lait ne contient qu'une seule

matière albuminoïde, la caséine. Quand on sature par l'un de ces sels, on précipite non pas la caséine, mais deux de ses produits de dédoublement qui sont l'un et l'autre phosphorés. On obtient au contraire la caséine inaltérée en précipitant par une petite quantité d'acide acétique.

L. BOUVEAULT.

Sur la résine du pin noir (III); M. BAMBERGER et A. LANDSIEDL (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 481-510; 30.9.97). — Dans un précédent mémoire (*Mon. f. Ch.*, t. 15, p. 505), l'un des auteurs a décrit l'extraction de la résine du pin noir d'un nouveau corps, le *pino-résinol* auquel il a donné pour composition $C^{18}H^{18}O^6$. Pour obtenir ce produit cristallisé, il faut préparer son sel de potassium le plus pur possible. Après cristallisation dans l'alcool absolu, il forme de beaux cristaux limpides, f. 122°. Les analyses de ce corps plus pur ont conduit l'auteur à modifier sa première formule qui devient $C^{19}H^{20}O^6$. Le *pinorésinol* crist. dans le système rhomboédrique.

La résine de sapin, saponifiée par la potasse alcoolique fournit aussi un sel de potassium bien crist. d'où l'on peut extraire également le même pinorésinol.

Le pinorésinol fournit un *dérivé diacétylé* $C^{19}H^{18}O^6(C^2H^3O)^2$ f. 64°, un *dérivé diméthylé* f. 94°, un *dérivé diéthylé* f. 118°. L'action de l'acide iodhydrique montre que le pinorésinol contient à côté de ses deux oxhydriles phénoliques, deux groupements OCH^3 .

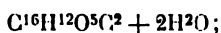
L'acide nitrique concentré réagissant à — 20° sur le pinorésinol, le convertit en *dinitroguaiacol* f. 122°; le brome fournit un *bromure de dibromopinorésinol* $C^{19}H^{18}O^6Br^4$ à point de fusion variable (225-254°).

La résine de sapin, comme celle du pin noir, est séparée par l'éther en deux portions désignées sous les noms de *résine α* soluble dans l'éther et de *résine β insoluble* dans ce solvant. La première forme environ 80 0 0 du mélange. Elle cède à la soude de l'*acide p.-coumarique* fondant à 207°. La résine α est un mélange de deux éthers, l'*abietate de pinorésinol* et le *p.-coumarate de pinorésinol*.

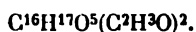
De la résine β on extrait le *pinorésinotannol* $C^{30}H^{30}O^5(OCH^3)^2$ dont les dérivés *méthylé* et *benzoylé* ne semblent pas avoir été obtenus à l'état de pureté.

La résine de mélèze qu'il est difficile de se procurer, contient de l'acide caféique, de l'acide férulique, un peu de vanilline et un

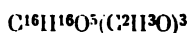
résinol spécial, le *laricirésinol* très soluble dans l'alcool et l'éther et qui fond à 164°, $C^{16}H^{19}O^3$ (?). Le sel de potassium est



le *dérivé acétylé* est en belles aiguilles f. 159°



Un excès d'anhydride acétique fournit un *dérivé triacétylé*



f. 85°.

L. BOUVEAULT.

Les hydrates de carbone de la paille de céréales; C.-F. CROSBY, E.-G. BEVAN et Cl. SMITH (*Chem. Soc.*, t. 74, p. 1001; 8-97).

— Les auteurs, poursuivant leurs études sur la constitution chimique de la paille, ont effectué sur l'hydrolyse des celluloses, sur la fermentation de leurs produits d'hydrolyse, sur l'action de la levure sur les pentoses, un certain nombre d'expériences qui les ont amenés aux conclusions suivantes :

1° Les pentoses, s'ils sont soumis isolément à la fermentation, résistent complètement, ainsi que l'avaient annoncé Tollens et Stone;

2° Les pentoses, en présence des hexoses, résistent également à la fermentation, ces derniers seuls subissant la fermentation ordinaire;

3° Les pentoses, en contact avec la levure, dans certaines circonstances, disparaissent sans présenter aucun phénomène de fermentation; ils semblent être assimilés par la levure.

Le dosage des pentoses dans ces diverses expériences, était exécuté en déterminant la quantité de furfurol que les solutions étaient susceptibles de produire;

4° Les produits d'hydrolyse des celluloses, formant des solutions de composé furfuroides, soumis à la fermentation, se dédoublent presque intégralement en alcool et acide carbonique, ce qui semble montrer que les pentosanes sont digestibles. A. HÉBERT.

Principes colorants jaunes de matières tannantes variées; Arthur George PERKIN (*Chem. Soc.*, t. 74, p. 1181; 10.97).

— L'auteur a isolé du sumac du Cap (*osyris compressa*), un nouveau glucoside auquel il donne le nom d'*osyrine* et qui se dédouble par les acides dilués, en une matière colorante jaune, la quercétine, et un sucre, le dextrose. Ce glucoside se distingue du glucoside de la *viola tricolor arvensis* qui donne les mêmes produits de dédoublements, mais non en même quantité. Outre ce composé, l'auteur

it un tannin qui est aussi un glucoside analogue aux acidesannique et quinovotannique. Il a également isolé de lafine du cachou fourni par le nugarica gambir et l'acacia. Le fustet (*rhus cotinus*) lui a fourni, au contraire, de lafine, composé déjà extrait du *rhus coriara*. Quant aux mannantes extraites de semences et de fruits (*dividivi*, myro-grenadier, etc.), elles ne renferment pas de quercétine, oivent leurs propriétés à l'acide ellagique. D'une manière e, les matières colorantes du groupe de la quercétine ne se nt pas dans les fruits et semences; à cette règle font on, toutefois, les graines de Perse, qui contiennent de la tine et de la quercétine et les fruits du persil dans lesquels ve l'apiine.

A. VALEUR.

ères colorantes rouges de l'urine; ROSIN *Archiv. f. d., 1897, p. 374*). — M. Rosin attire l'attention sur trois macolorantes urinaires rouges : l'une existant dans certaines les deux autres résultant de l'action de certains réactifs sur bstances mères existant dans l'urine. La première, c'est rthrine : c'est une substance dont on ne connaît pas de dia-; elle se colore en vert par l'action d'une lessive de potasse. ux autres sont le rouge indigo et l'urorosséine. Le rouge int un dérivé des combinaisons indoxylées de l'urine : on l'en- en traitant les urines très indoxylées par un acide miné- in agent oxydant (p. ex. beaucoup d'HCl et un peu de Cl, ou a peu AzO^3H à chaud). Cette substance peut être obtenue rme de longues aiguilles cristallines cuivrées, donnant dans , l'éther, le chloroforme, la benzine, des solutions cramoisies. ents réducteurs, par exemple le sucre de raisin, la transfor- n un produit incolore, comme d'ailleurs ils transforment le digo. Le rouge indigo donne une bande d'absorption dans on bleue du spectre. Le rouge indigo et le bleu indigo sont ps isomères. On peut obtenir du rouge indigo en partant indigo : il suffit de sublimer ce dernier en chauffant jus- paration de vapeurs rouges. Ce fait explique comment les ns qui donnent, aux dépens des corps indoxylés, du bleu in- froid, donnent à chaud du rouge indigo. L'urorosséine se par l'action de l'acide nitrique sur certaines urines, déjà , mieux à chaud. Cette matière colorante ne se dissout ni alcool ni dans l'éther; elle se dissout dans l'alcool amylique t une liqueur rouge, qui, à l'examen spectroscopique pré- ne bande d'absorption dans le bleu-vert. La couleur rouge

disparaît en présence des alcalis pour reparaitre lorsqu'on acidule de nouveau.

M ARTHUS.

Sur quelques constituants de l'huile de sésame et les réactions colorées de cette dernière; N. VILLAVECCHIA et G. FABRIS (*Annali del lab. delle Gabelle Roma*, t. 3, p. 13; 5.97). — La réaction de Baudoin pour caractériser l'huile de sésame au moyen de l'HCl et du sucre a lieu en général avec tous les sucres qui donnent facilement du furfurol. Les auteurs ont supposé que cette réaction ne prenait naissance que grâce à la présence de furfurol, aussi ont-ils préparé une sol. à 1 0/0 de furfurol dans de l'alcool à 95 0/0, qui donne en présence de HCl et d'huile de sésame une coloration rouge intense. — Les auteurs ont remarqué en outre que l'huile de sésame est la *seule* qui de cette façon donne une coloration intense, aussi ont-ils recherché dans cette huile quels sont les produits engendrant cette coloration.

L'huile de sésame a été saponifiée par de la potasse alcoolique et le savon alcalin obtenu, après élimination de l'alcool a été dissous dans très peu d'eau et précipité par du chlorure de Ba. — Le savon barytique a été séché, puis extrait avec de l'alcool bouillant et l'extrait alcoolique évaporé.

Le résidu contient les produits suivants :

1° La *sésamine* crist. dans l'alcool en longues aiguilles incolores et en crist. prismatiques dans le chloroforme. Elle est insoluble dans H²O, l'alcool, l'éther, les alcalis et les ac. minéraux; soluble par contre dans CHCl³, C⁶H⁶, CH³COOH; F. 123° [α]_D²⁰ = 68,36°. — La sésamine répond à la formule C¹¹H¹²O³ et ne donne *aucune* réaction avec le furfurol, elle ne se combine pas à I ni à la phénylhydrazine et ne donne pas de dérivé acétylé. — KOH et les ac. minéraux sont sans action sur cette substance, par contre HAzO³ (D = 1,4) donne deux dérivés nitrés crist. F. 145° et F. 235°;

2° Un alcool à poids moléculaire élevé C²⁵H⁴⁰O + H²O, feuillets nacrés incolores crist. dans l'alcool, F. 137°, 5.

$$[\alpha]_D^{20} = -34^{\circ}, 23.$$

Cette substance, elle aussi, ne donne *aucune* réaction avec le furfurol, mais elle absorbe Br, I et donne un dérivé acétylé F. 130-131° poudre crist. insoluble dans H²O, soluble dans C⁶H⁶;

3° Une huile épaisse, sans odeur, très facilement soluble dans l'alcool, l'éther, CHCl³, CH³COOH, insoluble dans H²O, dans les ac. minéraux, difficilement soluble dans les alcalins. — Cette substance donne la réaction caractéristique avec le furfurol et HCl.

G.-F. JAUBERT.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Brûleur Bunsen à l'acétylène ; A. B. MUNBY (*Chem. News.*, t. 75, p. 260 ; 28.5.97). — Le tube de ce brûleur à 5 millimètres de diamètre intérieur ; la pression du gaz est de 150 millimètres, et l'orifice réglé pour une consommation de 25 litres à l'heure.

LE CHATELIER.

Discours d'ouverture de la section de chimie de l'association britannique ; W. RAMSAY (*Chem. News.*, t. 76, p. 91-93 ; 20.7.97). — Le professeur Ramsay expose que dans la classification périodique des corps, l'hélium doit être placé entre l'hydrogène et le lithium avec le poids atomique 4. L'argon doit être placé dans la même colonne verticale avec le poids atomique 10. Entre ces deux corps se trouve la place d'un troisième gaz encore inconnu dont le poids atomique serait 20.

Toutes les tentatives faites par l'auteur pour le découvrir ont échoué. Il ne l'a rencontré ni dans les roches terrestres, ni dans les météorites, ni dans les gaz des geysers d'Islande, ni dans les sources thermales des Pyrénées, ni dans l'argon ou les autres gaz dont on a essayé de le séparer par diffusion. LE CHATELIER.

Sur les progrès de l'alchimie aux États-Unis ; H.-C. BOLTON (*Chem. News.*, t. 76, p. 61-63 ; 6.7.97). — Il existe à l'heure actuelle un certain nombre de chimistes aux États-Unis qui travaillent encore le vieux problème des alchimistes, la transmutation des métaux communs en or. Il est inutile d'ajouter qu'en présence d'un contrôle expérimental sérieux tous les résultats annoncés se sont évaporés. Ce n'est pas moins l'indice d'un état d'esprit intéressant à signaler.

Le Dr S. A. Emmens, chimiste connu de New-York et auteur de recherches intéressantes sur les explosifs, prétend arriver à augmenter progressivement la densité de l'argent de façon à le transformer en or.

E. C. Brin, de Chicago, prétend transformer l'antimoine en argent et or. Une étude longtemps suivie de son procédé faite par une commission de chimistes et d'essayeurs montra que l'or et l'argent obtenus en petite quantité préexistaient dans l'antimoine employé.

LE CHATELIER.

Sur les gaz occlus dans les roches cristallisées; **W. A. TILDEN** (*Chem. News.*, t. 75, p. 169-170; 9.4.97).

NATURE de la roche.	PROVENANCE.	Vol. de gaz pour 100 vol. de roche.	COMPOSITION DES GAZ :				
			CO ² .	CO.	CH ⁴ .	H.	Az.
Granite.	Skyc.	1,6	23.5	6.5	3.0	62.0	5.0
Gabbro.	Lizard.	2,6	5.5	2.2	2.0	88.3	2.0
Gneiss.	Ceylan.	7,3	77.7	8.1	0.6	12.5	1.1
Gneiss.	Seringapatoun.	17,8	31.6	5.4	0.5	61.9	0.6
Basalte.	Autriche.	8,0	32.1	20.1	10.0	36.2	1.6

LE CHATELIER.

Tension de vapeur, points de fusion et d'ébullition des mélanges ternaires; **W. L. MILLER** (*Phys. Chem.*, t. 1, p. 633-643; 1.11.97). — Application de l'équation fondamentale de W. Gibbs à l'étude théorique des mélanges ternaires.

LE CHATELIER.

Quelques déterminations de points d'ébullition; **U. J. STEUBER** (*Phys. Chem.*, t. 1, p. 642-646; 1.11.97). — Expériences sur les dissolutions du sucre et du chlorure de sodium dans les mélanges d'eau et d'alcool.

LE CHATELIER.

Deux phases liquides; **W. D. BANCROFT** (*Phys. Chem.*, t. 1, p. 647-668; 1.4.97). — Représentation au moyen du diagramme triangulaire des divers cas d'équilibre possibles entre des liquides incomplètement miscibles.

LE CHATELIER.

Sur l'existence de noyaux condensés avec liaison en para; **Frank FEIST** (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1982; 27.9.97). — L'auteur indique les tentatives malheureuses qu'il a faites en vue d'obtenir, dans le noyau de la diméthylpipérazine, une liaison en para qui aurait réuni les deux atomes d'azote par l'intermédiaire d'un ou plusieurs atomes de carbone.

Le dédoublement de pareilles combinaisons en isomères optiquement actifs démontrerait l'existence possible d'une isomérisation optique due exclusivement à l'azote.

L. SIMON.

Sur le problème qui consiste à déterminer le nombre des paraffines isomères de formule C^mH^{2n+2} ; **F. HERRMANN** (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2423; 8.11.97). — M. Losanitch ayant rappelé l'atten-

tion tout récemment (*Ibid.*, p. 1917) sur ce problème dont la solution a été donnée par Cayley, l'auteur profite de cette occasion pour dire que lui aussi, a fait brièvement connaître (*Ibid.* t. 13, p. 792) une autre méthode de calcul qui conduit au résultat d'une façon un peu plus concrète que celle de Cayley et surtout beaucoup plus simple que celle de M. Losanitch. On en donnera seulement ici le principe. Dans un carbure saturé, on peut distinguer les carbones en primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires, suivant qu'ils sont en relation directe avec 1, 2, 3 ou 4 at. de carbone. Soient p , s , t et q les nombres respectifs de ces carbones dans un carbure C^mH^{2m+2} ; s , t et q sont indépendants les uns des autres, mais on doit avoir $p + s + t + q = n$ et, d'autre part, on voit aisément que $p = 2 + t + 2q$. La discussion se fait pour chaque valeur de n , en donnant à p des valeurs croissantes. L'auteur relève aussi quelques erreurs numériques dans les calculs de M. Losanitch.

L. BOURGEOIS.

Nouvelles observations sur le dégagement d'oxygène dans diverses réactions; K. FRENZEL, S. FRITZ et Victor MEYER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2515; 8.11.97). — Lorsqu'on chauffe à diverses températures dans un courant d'air, d'H, de CO ou CO₂, les KMnO₄, Ag₂O, K₂O₄, PbO₂, BaO₂, on constate que ces substances sont décomposées partiellement avec dégagement d'O par les substances réductrices bien avant la température de décomposition dans un gaz inerte. On explique ce résultat par la réduction des composés. Ainsi $K_2O_4 + H_2 = 2KOH + O_2$.

A. GUNTZ.

Préparation commode du chlorure d'azote; W. HENTSCHEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2642; 22.11.97). — Dans un flacon à l'émeri de 5 litres, on verse 3 litres d'une solution de chlorure de chaux à 22%, 5 de Cl actif par litre; on fait arriver au centre de la solution en remuant avec précaution, d'abord 300 centimètres cubes d'HCl à 10 0/0, puis 300 centimètres cubes d'AzH₄Cl dissous à 20 0/0, enfin 300 centimètres cubes de benzène; on agite fortement la fiole pendant une demi-minute. On obtient ainsi 290 grammes d'une solution benzénique à 10 0/0 d'AzCl₃.

A. GUNTZ.

Préparation du diamant; A. MAJERANA (*Rendiconti dei Lincei*, 1897, t. 2, p. 141; 5.9.97). — Le principe qui a guidé l'auteur est celui de M. Moissan: porter le carbone à haute température dans le four électrique, puis le comprimer fortement. — L'auteur réalise une compression très énergique en employant la force de

veloppée par la combustion d'une certaine quantité de poudre à canon. — Cette dernière est renfermée dans un cylindre muni d'un piston dont la tête presse le carbone incandescent. — Pour la description détaillée, voir le mémoire original. L'auteur a obtenu, en effet, des traces de diamants.

G.-F. JAUBERT.

Sur un tétr oxyde de chrome et les sels de l'acide perchromique ; O. F. WIEDE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2178 ; 25.10.97). — L'auteur a étudié la solution bleue obtenue par Barreswill en traitant H^2O^2 par CrO^3 en présence de l'éther. En traitant ce liquide bleu fortement refroidi par une solution ammoniacale refroidie également, il se produit une réduction partielle et un dépôt de la combinaison cristallisée $CrO^4 \cdot 3AzH^3$. Ce sont des aiguilles brun clair détonnant déjà à basse température. La pyridine donne dans ces conditions la combinaison cristallisée $CrO^4(OH)C^5H^5Az$ formule vérifiée par l'analyse et des déterminations cryoscopiques dans le benzène. Avec l'aniline, on obtient $CrO^4(OH)AzH^3C^6H^5$ corps encore plus explosif que le composé obtenu avec la pyridine. L'acide perchromique semble exister à l'état anhydre Cr^2O^9 dans la solution bleue éthérée.

A. GUNTZ.

Diffusion de l'acide titanique sur la surface de la terre ; F. P. DUNNINGTON (*Chem. News.*, t. 76, p. 221-222 ; 5.11.97). — L'acide titanique existe dans toutes les terres végétales dans une proportion voisine de 0,5 0/0, mais qui peut accidentellement s'élever jusqu'à 3 0/0.

LE CHATELIER.

Perméabilité du platine chaud pour les gaz ; W. W. RANDALL (*Am. chem. Journ.*, t. 49, p. 682-691 ; 1.7.97). — L'auteur a vérifié que le platine chauffé au rouge est perméable à l'hydrogène, mais le passage du gaz est beaucoup plus lent que l'on ne le dit souvent. Par contre il est tout à fait imperméable aux gaz H^2 , O^2 , CH^4 .

LE CHATELIER.

Sur les métaux de la fergusonite ; M. DELAFONTAINE (*Chem. News.*, t. 75, p. 229-230 ; 14.5.97). — La fergusonite renfermerait le métal philippium déjà signalé en 1878 par l'auteur. Ce métal est très voisin du cérium et du terbium. L'oxyde philippeux est blanc et l'oxyde philippique rouge orange. Le sulfate philippeux renfermerait pour 80 d'acide, 96 parties d'oxyde.

LE CHATELIER.

Séparation de l'arsenic et de l'antimoine ; O. PILOTY et A. STOCK (*Chem. News.*, t. 76, p. 137 ; 19.9.97). — Le précipité

de trisulfure d'arsenic chauffé dans HCl concentré et bouillant, traversé par un courant de HCl gazeux, est rapidement volatilisé, ce qui permet de le séparer d'un certain nombre d'autres métaux.

LE CHATELIER.

Séparation de la thorine et de la zirconie ; M. DELAFONTAINE (*Chem. News.*, t. 75, p. 230; 14.5.97). — Le minerai est attaqué par deux fois son poids de KHF_2 et repris par l'eau bouillante acidulée par quelques gouttes de HF qui dissout K_2ZrF_6 . Les fluorures insolubles sont attaqués par SO_4H_2 , évaporés et chauffés au rouge sombre. Les sulfates redissous par l'eau sont précipités par l'acide oxalique, et les oxalates insolubles sont repris par une solution bouillante d'oxalate d' AzH_3 qui dissout le sel de thorium et laisse insoluble celui de circum.

LE CHATELIER.

Dosage du carbone dans les ferrochromes ; H. BREARLEY et B. L. LEFFLER (*Chem. News.*, t. 75, p. 241-244; 21.5.97). — Le métal est oxydé par le chromate de plomb à une température très élevée qui nécessite l'emploi d'un tube de porcelaine. Les gaz traversent une colonne d'oxyde de cuivre, et l'acide carbonique produit est recueilli dans la potasse. Le principe de la méthode est bien connu, le dispositif expérimental pour la réaliser, peut seul présenter quelques nouveautés.

LE CHATELIER.

Dosage du soufre nuisible dans la houille ; S. LANGOVOI (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 314; 1897, fasc. 5). — Le procédé de Fischer, qui consiste à brûler un poids donné de charbon dans un tube rempli d'amiante et traversé par un courant d' O_2 , et à absorber les produits de la combustion dans une solution oxydante n'est pas très exact; car l'amiante retient SO_4H_2 qu'il est difficile d'enlever complètement par lavage; de plus, l'opération est assez longue puisque S est dosé par pesée à l'état de SO_4Ba . L'auteur remplace l'amiante par une spirale de platine et dose SO_4H_2 par la méthode acidimétrique.

Les produits de la combustion sont absorbés par un volume déterminé d'une sol. de NaOH titrée en présence de méthylorange; à cette liqueur on ajoute les eaux de lavage du tube, et on oxyde SO_2 en ajoutant un vol. connu d'une sol. de Na_2O_2 titrée au méthylorange; après ébullition on titre de nouveau à l'acide.

Cette méthode a fourni 3,65 0/0 — 3,72 0/0 et 3,67 0/0 où la pesée avait indiqué 3,65 0/0.

A. CORVISY.

CHIMIE ORGANIQUE

Préparation du monobromonitrométhane; J. TSCHERNIAC (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2588; 22.11.97). — On peut préparer le monobromonitrométhane en dissolvant 15 grammes de nitrométhane dans 786 grammes d'eau de baryte à 23^{gr},7 BaO 0/00, et ajoutant dans cette solution refroidie avec de la glace, 39 grammes de brome en agitant énergiquement. Après avoir décoloré par SO², on distille rapidement la solution jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus d'huile; on obtient ainsi 29,5 d'huile qui fournissent par distillation fractionnée 18 grammes de monobromonitrométhane pur passant de 147°,5 à 149°,5 sous une pression de 742^{mm},5. F. REVERDIN.

Le diiodoacétylène et le tétraiodéthylène; H. BILTZ (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1200; 14.6.97). — Le diiodoacétylène et le tétraiodéthylène, ou diiodoforme, corps d'une certaine importance physiologique, étaient jusqu'ici préparés par la méth. de Maquenne et Taine : addition ménagée d'eau benzénique, à un mélange d'iode et de carbure de Ba. Cette réaction est effectuée plus économiquement en projetant, par petites portions, du carbure de Ca pulv. dans une sol. d'I-IK, agitée à l'aide d'une turbine :



Lorsque la décoloration est achevée, on ajoute une sol. d'iodate de Ca, puis ClH brut. L'iode uni au calcium entre de nouveau en réact. avec C²H², si l'on projette une nouvelle quantité de carbure de Ca. On procède ainsi par addit. successives de carbure et d'iodate de Ca.

Purification du produit brut. — Le mél. de diiodoacétylène et de tétraiodéthylène qui résulte de l'op. préc. est traité par l'ac. acét. Le tétraiod. crist. On concentre par dist.; les dernières portions préc. Tout le diiodoacét. volatil est dans le liq. dist. On le préc. par H²O et on le fait crist. dans la ligroïne.

Le diiodoacétylène, C²I², est très sol. dans la plupart des solvants ord., répand une odeur repoussante, est très volatil, fond à 78°.

Le tétraiodéthylène C²I⁴ est beau. plus diff. sol., forme des crist. jaunes, rapidement déc. à la lumière, est inodore et non volatil, fond à 187°.

Il prend aussi naissance par réac. directe entre I et C^2Ca , si l'on opère en tube scellé à 170-200°.

Transf. du diiodacét. en tétraiodét. — Maquenne et Taine ont indiqué que C^2I^2 , soumis à l'act. de l'iode en solut. sulfocarbon. et à l'abri de l'air, se transf. en C^2I^4 . La même transf. s'opère en chauff. en tube scellé, à 100°, C^2I^2 en sol. étherée ou avec de l'eau.

Un proc. presque quantit. est le suivant : mettre en contact C^2I^2 , alcool et SO^2H^2 conc. Après 24 heures, on verse dans l'eau; il se fait un préc. jaune de C^2I^4 . Aucun carb. gras ne précip. dans cette opér., où SO^2H^2 a donc agi comme oxydant.

La chloruration de C^2I^2 et C^2I^4 aboutit au même comp., l'hexachloréthane, C^2Cl^6 , f. à 186°,5, et la bromuration, à C^2Br^6 , f. à 210-215° avec. déc.

Soumis à l'act. de Az^2O^3 , C^2I^2 se transf. en $CI^2 = CIAZO^2$, mononitrotriiodéthylène, aig. jaunes, f. à 107°, très stables, contrairement à l'opinion de Berend, qui n'avait observé, qu'un corps assez impur.

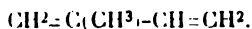
H. COPAUX.

Sur une synthèse et la constitution de l'isoprène; Wilhelm EULER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1989; 27.9.97). — La β -méthylpyrrolidine fournit, avec l'iodure de méthyle, l'iodure d'*Az diméthylpyrrolidylammonium* $C^5H^{10}Az(CH^3)^2I$ crist. en belles aiguilles incolores. Distillé avec la potasse solide ce corps fournit une base qui, par traitement direct avec l'iodure de méthyle, donne l'iodure de méthyl *Az-triméthylpyrrolidylammonium* $C^5H^9Az(CH^3)^3I$.

Ce corps se présente comme une masse cristalline, très déliquescente. Traité par la potasse solide, il se dédouble en triméthylamine et en un hydrocarbure C^5H^8 que l'on a identifié avec l'*isoprène* au moyen de sa combinaison avec l'acide hypochloreux $C^5H^{10}O^2Cl^2$.

Cette série de réactions est tout à fait analogue à celle décrite par Hoffmann et qui l'a conduit de l'hydrate de diméthylpipérylammonium au divinyle (crotonylène, érythrène) $CH^2 = CH - CH = CH^2$.

D'après cela, l'isoprène aurait la formule d'un méthyldivinyle



L. SIMON.

L'acide cérotique et l'alcool cérylique; R. HENRIQUES (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1415; 28.6.97). — L'auteur, ayant eu l'occasion d'examiner deux échantillons rares de cire chinoise ou cire d'insectes, les a trouvés très différents de propr. phys. et les a soumis à des essais plus approfondis.

L'un, rayonné, cassant, fondait vers $81^{\circ},5$; l'autre, d'aspect corné, se réduisant difficilement en poudre, à 83° . D'ailleurs, ces deux matières renferment l'une et l'autre, avec des éthers d'alcools non saturés, un produit principal, l'éther cérylique de l'ac. cérotique, depuis longtemps signalé par Brodie. Ce corps, facile à purifier par crist. dans la benzine de pétrole, fond à $81^{\circ},5$. Si on le saponifie par la soude alcool. titrée, la valeur trouvée correspond à la formule $C^{52}H^{104}O^2$, alors que Brodie proposait la suivante : $C^{54}H^{108}O^2$. D'ailleurs, la formule de l'éther discuté n'a pas plus de certitude que celles, plusieurs fois mises en doute, de ses composants. P. Marie, en particulier, a récemment proposé, pour l'ac. cérotique, la formule $C^{55}H^{110}O^2$, mais, en vertu des poids mol. très élevés des corps de cette série, cette compos., basée sur l'analyse élémentaire de nombreux dérivés, peut sembler incertaine. La titration de l'ac. cérotique libre s'effectue, au contraire, avec une précision suffisante pour choisir entre les formules proposées. L'ac. cérylique est donc isolé par saponific. de son éther, transf. en sel de Ca, extraction de l'alcool libéré, puis décomp. du sel de Ca pur et crist. dans la benzine ou l'ac. acét. La titration de 2 gr. d'acide conduit nettement à $C^{56}H^{112}O^2$.

Cependant, ceci ne donne pas la preuve absolue de l'identité de la cire d'abeilles et de la cire chinoise, si l'on ne considère pas comme suffisante la concordance entre les anciennes indic. de Brodie et les propr. phys. des ac. obt. par Marie et par l'auteur.

D'après d'autres recherches, l'alcool cérylique appartiendrait à la même série que l'ac. cérotique. Si, en effet, l'alcool provenant du dédoublement de l'éther est transf. en acétate, la saponification de ce dernier corps attribue à l'alc. céryl. la formule $C^{56}H^{112}O$, et, par suite, à l'éther considéré, $C^{52}H^{104}O^2$. H. COPAUX.

Sur l'acide acétodiphosphoreux; H. von BAEYER et K. A. HOFMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1973; 9.8.97). — Dans la préparation du chlorure d'acétyle par l'ac. acétique et PCl^3 , l'acide phosphoreux formé peut fournir des produits secondaires en s'unissant à l'acide acétique. Ainsi, d'après M. Menshutkin (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 133, p. 317), il s'engendre à 120° un acide acétylpyrophosphoreux $P^2H^3(C^2H^3O)_5 + 2H^2O$. Une autre combinaison prend naissance à plus basse température. On abandonne pendant 24 h. à la température ordinaire un mélange de 100 gr. acide acétique cristallisable et 80 gr. PCl^3 , on chauffe pendant 1 h. au réfrigérant à reflux, on distille le chlorure et l'on chauffe encore quelques minutes à $120-130^{\circ}$. Pour isoler le nouvel acide, le mieux est de

former le sel ammoniaco-calcaïque. On sursature par l'ammoniaque à 7 0/0 en ajoutant des sol. de AzH^4Cl et de CaCl^2 jusqu'à disparition du précipité. On chauffe alors à 60-70°; un précipité blanc apparaît au bout de quelque temps, puis se convertit bientôt en fines aiguilles cristallines, groupées en boules ou houpes. Pour purifier le sel, on le redissout dans HCl après essorage, puis on ajoute AzH^3 jusqu'à disparition du précipité formé d'abord, on filtre s'il persiste un léger trouble) et l'on chauffe. Vers 50° la précipitation commence. Ce mode de purification est renouvelé jusqu'à ce que le sel ne noircisse plus au contact d'une solution bouillante de AzO^3Ag . On peut aussi faire la préparation en opérant de même avec un mélange de chlorure d'acétyle et d'acide phosphoreux.

Le sel ammoniaco-calcaïque séché à l'air renferme 52,7 0/0 d'eau de cristallisation qui s'en vont dans le vide sec, le résidu est $\text{C}^2\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4\text{Ca}(\text{AzH}^4)^2$; si l'on chauffe dans l'étuve à 80°, il y a perte d'eau et d' AzH^3 , et il reste $\text{C}^2\text{P}^2\text{O}^6\text{H}^3\text{CaAzH}^4$. Pour faire les analyses, il faut chauffer le sel en tube scellé avec AzO^3H fumant. Le sel ammoniaco-calcaïque mis en digestion avec une sol. d' AzO^3Ag fournit un sel microcristallin, de composition $\text{C}^2\text{P}^2\text{O}^6\text{H}^3\text{CaAg}$. Si, dans la préparation donnée plus haut, on remplace CaCl^2 par MnCl^2 , on obtient un sel ammoniaco-manganeux, semblable au sel calcaïque, mais un peu rose, soit $\text{C}^2\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4\text{Mn}(\text{AzH}^4)^2$. On peut encore, en chauffant le sel ammoniaco-calcaïque avec une solution légèrement alcaline de chlorhydrate d'hydroxylamine, remplacer l'ammoniaque par cette dernière base. On obtient des prismes groupés en rayons, un peu plus solubles, à réaction faiblement acide, de formule $\text{C}^2\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4\text{Ca}(\text{AzH}^3.\text{OH})^2$. Avec un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine, on obtient $\text{C}^2\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4\text{Ca}(\text{AzH}^3.\text{OH})$.

On peut encore préparer aisément un sel ammoniaco-sodique semblable au sel calcaïque, mais un peu moins insoluble. Au début de la préparation, après qu'on a chassé les chlorures par distillation, on reprend le résidu en le neutralisant à moitié par CO^3Na^2 , puis ajoutant AzH^4Cl en léger excès et l'on concentre fortement. Au bout de quelques jours, le liquide sirupeux se prend en bouillie cristalline, on essore la masse, on redissout dans l'eau chaude en neutralisant presque par addition de AzH^3 , on filtre au besoin et l'on ajoute, après refroidissement, de l'ammoniaque concentrée. Il se fait un précipité de fines aiguilles incolores, un peu solubles dans l'eau chaude en présence d'un peu de AzH^3 , moins solubles en présence d'un excès d' AzH^3 , ce qui permet de purifier le sel par des opérations répétées. La formule est $\text{C}^2\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4\text{Na}^2(\text{AzH}^3)^2 + \text{H}^2\text{O}$. Le sel perd facilement de l'ammoniaque, surtout à chaud; à 110°,

il se dégage 2AzH^3 et le résidu traité par AzO^3Ag fournit $\text{C}^2\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^3\text{Na}^2\text{Ag}^3$, cristaux microscopiques incolores, à réaction faiblement acide. Si l'on fait passer un courant de CO^2 dans une sol. saturée du sel en $\text{Na}^2(\text{AzH}^4)^3$, on voit se déposer graduellement des aiguilles du sel $\text{C}^2\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4\text{Na}^2(\text{AzH}^4)^3 + 2\text{H}^2\text{O}$, offrant une réaction un peu acide. Ce dernier sel chauffé à 110° perd $3\text{H}^2\text{O} + \text{AzH}^3$ et laisse un résidu qu'on peut faire cristalliser en solution acidulée; le nouveau sel est bien plus soluble que le précédent, il a une réaction très acide, sa formule est $\text{C}^2\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^6\text{NaAzH}^3$. Enfin, le sel primitif ammoniaco-sodique, chauffé avec une lessive de soude, perd tout son AzH^3 et donne de fines aiguilles d'un sel sodique, plus soluble, très alcalin, $\text{C}^2\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^3\text{Na}^5 + 3\text{H}^2\text{O}$.

En résumé, l'acide des sels en question est pentabasique, il est extrêmement stable. Traité par divers réactifs, il peut se dédoubler en acide phosphoreux et acide acétique. Les auteurs lui attribuent la formule de constitution $\text{CH}^3\text{C}(\text{OH})[\text{P}(\text{OH})^2]^3$. L. BOURGEOIS.

Sur la transformation de l'acide butyrique en acide isobutyrique; R. HUTZLER et V. MEYER (*D. ch. G.*, t. 30, o. 2519; 8.11.97). — Par une série d'expériences très précises, pour les détails desquelles on se reportera à l'original, les auteurs montrent que cette transformation ne s'effectue pas. Par un chauffage prolongé pendant 6 mois, d'une solution concentrée de butyrate de sodium, on obtient une liqueur qui ne laisse plus précipiter de sel lorsqu'on la porte à l'ébullition; mais ce fait est dû, non pas à une isomérisation, mais à la production d'une petite quantité de silicate de calcium, aux dépens du verre des tubes scellés.

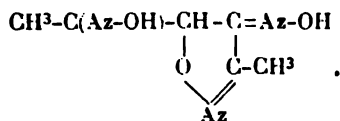
E. BLAISE.

Sur les éthers diacétylsucciniques; L. KNORR (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2387; 8.11.97). — L'éther acétylsuccinique peut exister sous deux formes cétoniques (β et γ) et sous trois formes énoliques (α_1 , α_2 , α_3). Ces 5 isomères ont été séparés par l'auteur, et leurs propriétés sont résumées dans le tableau suivant :

	F.	$n_{D_{20}}^{\circ}$	Fe^4Cl^4 .	solubilité dans la ligroïne à 30° .
α_1	liq.	1,5900	Coloration brune.	1 : 9,7
α_2	21-22°	1,4530	Coloration violette.	miscible
α_3	31-32°	1,4392	"	1 : 1,9
β	89°	"	"	1 : 122,5
γ	68°	"	"	1 : 15,3

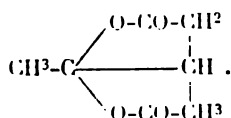
Par fusion ou dissolution d'une quelconque de ces variétés, on obtient un mélange de divers isomères, et leur séparation ne peut être effectuée que grâce à la lenteur de la transformation. L'auteur admet que les corps liquides, susceptibles de tautomérie, sont constitués par un mélange des deux formes et que la forme n'est stable qu'autant que le corps est à l'état solide. E. BLAISE.

Action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'éther isonitrosoacétylacétique; Z. JOVITSCHITSCH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2421; 8.11.97). — Cette réaction fournit, ainsi que l'a montré antérieurement l'auteur, l'oxymidométhylisoxazolone; il a reconnu depuis qu'elle donne également naissance au dérivé suivant :



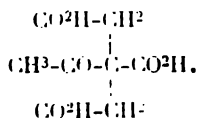
E. BLAISE.

Action des anhydrides d'acide sur les acides et leurs sels. Formation de cétodilactones, d'acides cétoniques, et de cétones; Rudolph FITTIG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2145; 27.9.97). — L'anhydride acétique réagit sur l'acide tricarballic ou mieux encore sur son sel de sodium pour donner la cétodilactone.



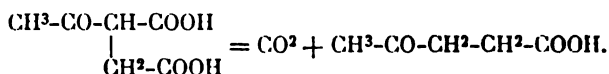
L'anhydride butyrique donne la combinaison analogue où CH^3 est remplacé par $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH}^2$, l'anhydride benzoïque fournit de même le dérivé correspondant où CH^3 est remplacé par C^6H_5 .

L'un des atomes d'hydrogène de l'acide tricarballic est susceptible d'être remplacé par le radical acide; il se forme



Cet acide acétylacétique substitué perd CO^2 ; puis il y a une double formation lactonique qui donne le schéma indiqué plus

haut. Cette réaction paraît être très générale ; c'est ainsi que l'acide succinique traité de même fournit l'acide lévulique



L'auteur pense que cette réaction donnera la clef de beaucoup d'expériences connues : l'action des anhydrides sur les acides gras qui conduit à des acétones (Perkin) ; la préparation de cétones par l'action de l'anhydride phosphorique sur les acides gras (Kipping).

L. SIMON.

Électrolyse des acides β -méthylglycidique et β -méthylglycérique ; L. PISSARJEVSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 22, p. 338, 1897, fasc. 5). — L'auteur a pensé qu'il était intéressant d'étudier l'électrolyse des acides possédant la fonction éther-oxyde ; il a choisi l'ac. β -méthylglycidique, un des plus stables de la série. Le sel de K fut électrolysé dans l'appareil de Miller et Hofer. Pour une sol. conc. (1 p. H_2O et 1 p. de sel), les gaz dégagés contiennent : CO^2 , 74,5 0/0 ; CO, 14,45 ; O, 10,62 ; hydrocarbures absorbables par SO^2H^2 , 0,4 0/0. Si la concentration est moindre, la proportion de CO^2 diminue et celle des autres gaz augmente. Il se forme, de plus, des aldéhydes et acides formique et acétique, et une matière non encore déterminée qui réduit la liq. de Fehling. Le radical

(O) $\text{CH}^3\text{-CH-CH-COO}$ se décompose donc en CO^2 et $\text{CH}^3\text{-CH-CH-}$; ce dernier se scinde entre les C unis à O, et les produits s'oxydent. — Le sel de K de l'ac. β -méthylglycérique électrolysé de la même façon (1 p. de sel pour 3,3 p. d'eau) a donné : CO^2 , 42,61 0, 0 ; CO, 38,47 ; O, 18,7 ; hydrocarbures, 0,22 0/0 ; il se forme encore des aldéhydes et des acides formique et acétique, ainsi qu'une matière réduisant la liqueur de Fehling ; la proportion d'aldéhyde formique est moindre que pour l'acide précédent, et celle d'ac. acétique est plus grande.

A. CORVISY.

Recherches thermochimiques sur quelques acides organiques ; L. PISSARJEVSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 340 ; 1897, fasc. 5). — L'auteur a entrepris une série de recherches pour déterminer l'influence qu'exerce sur la chaleur de neutralisation des acides par KOH le remplacement d'un ou de plusieurs H par Cl, OH, O, etc. Jusqu'ici il a trouvé comme cha-

leurs de neutralisation par KOH : ac. crotonique, $13^{\text{Cal}}, 397$; ac. β -méthylglycidique, $13^{\text{Cal}}, 860$; ac. chlorisobutyrique, $14^{\text{Cal}}, 138$.

A. CORVISY.

Sur l'acide polyméthacrylique; A. MJOEN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1227; 11.6.97). — A. *Prép. par saponif. de l'ac. méthacrylique obtenu avec l'essence de camomille romaine.* — L'ac. méthacrylique, liq., dist. avec la vap. d' H_2O , ou laissé en contact avec ClH , se transf. fréquemment en une poudre blanche, amorphe. Cette mat., lavée à l'éther, est dissoute ensuite dans l'alcool et précip. de nouveau par l'éther anhydre. Si l'on opère en toute absence d'eau, l'ac. polyméthacrylique se présente sous forme légère et floconneuse.

L'analyse répond à la formule $\text{C}^4\text{O}^2\text{H}^6$.

B. Préparat. par l'ac. citrique. — L'ac. méthacrylique est obtenu selon la méthode de Paul. On le polymérise ensuite avec ClH ou ac. acét., en tube scellé, à $130-140^\circ$. Il offre alors l'aspect d'une masse porcelanée, diff. sol. dans l'alcool. On peut aussi chauffer l'acide à reflux; en ce cas, le polymère est une masse blanche, spongieuse, fac. sol. dans l'alcool.

Propriétés de l'ac. polyméthacrylique. — Sol. dans l'alcool, un peu moins dans l'eau, ins. dans l'éther; il se dissout rapidement dans AzO^3H fumant et reprécip., amorphe et non oxydé, par refroidissement, MnO^4K , CrO^3 ne l'oxydent pas. Il se dissout plus facil. dans la potasse que dans l'eau, en formant, au début, un sel acide. Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Fittig et Engelhorn, qui avaient signalé cet acide comme ins. dans tous les solvants neutres.

A 150° , l'ac. jaunit; à 200° , il se décomp. et, à 300° , se volatilise. Il ne distille pas dans le vide.

Sels de l'ac. polyméthacrylique. — Ce sont, pour la plupart, des préc. gélatineux, obtenus en sol. aqueuse. Le sel de Ca durcit sur le filtre, si on ne le précip. pas avec de l'acétate de Ca neutre, auquel cas il offre l'aspect d'une poudre confusément cristalline. Plusieurs de ces préc. se dissolvent momentanément et reprécipitent par une nouvelle addition de réactif. Il y a sans doute formation primitive de sel acide. Ceci ne peut être confirmé par la dialyse, l'ac. lui-même se diffusant notablement, mais le titrage à l'eau de BaO^2H^2 permet de constater qu'au quart de la sat. totale, il se forme constamment un précip. Il faut en conclure que la basicité du sel acide, d'abord formé, est le quart de la basicité totale.

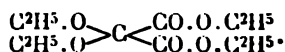
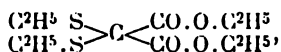
D'après les détermin. de poids mol. l'ac. polyméthacryl. lui-même est octobasique, $C^{24}H^{40}(CO^2H)^8$.

H. COPAUX.

Etudes sur les enchainements (XIII). Le diéthylsulfométhane et l'éther diéthoxymalonique; A. BISCHOFF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 487; 22.3.97). — Par suite de l'analogie de constitut. entre l'éther diéthylmalonique et le diéthyldisulfométhane, ce dernier corps devait offrir quelques diff. d'enchain. Fromm avait, en effet, remarqué que l'éthylation en est beaucoup plus diff. que la méthylation, tandis que l'introd. du groupe alcoyle est plus facile conformément à l'hypoth. dynamin. de l'auteur.

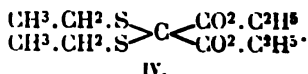
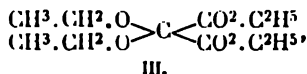
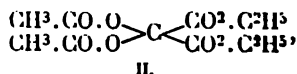
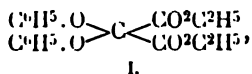
Il restait à vérifier si les moléc. sulfonées se laissent enchaîner l'une à l'autre, parallèlement à ce qu'on observe pour l'éther malonique. Les exp. exécutées dans ce sens, n'ont pas conclu à l'enchainement normal; les groupes SO^2 agissent autrement que les groupes CO^2 .

Pour comparer S et O, on choisit la réaction signalée par Crum Brown et Fairbairn, entre l'éther éthyldibromomalonique et le méthylmercaptan sodé, et l'on tente d'effectuer la transposition correspondante entre l'éther dibromomalonique et l'éthylate de Na. Dans les deux cas, on n'aboutit pas aux produits d'enchainement normaux :



mais à des produits secondaires.

Or, Conrad et Brückner ayant trouvé, avec le phénate de Na, un bon rendement en éther diphénoxymalonique (I), et Petriew ayant réussi à préparer l'éther diéthyl-diacétylmesoxalique (II), il faut en déduire que les schémas III et IV sont particulièrement défavorables, au point de vue dynamique.



L'auteur en conclut, selon son hypothèse, que les remplacements de O par S et de CO^2 par SO^2 multiplient le nombre des collisions. Il voit dans ce fait une indication des exemples à choisir pour l'étude des oxydes et sulfures inorganiques, ainsi que des sulfites et des carbonates.

H. COPAUX.

Sur les combinaisons de formaldéhyde et d'acide urique ; K. WEBER, R. POTT et B. TOLLENS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2511; 8.11.97). — L'un des auteurs a décrit précédemment une combinaison de formaldéhyde et d'acide urique correspondant à la formule $C^3H^3Az^4O^3 + 2CH^2O = C^7H^3Az^4O^5$; on obtient ce composé en introduisant de l'acide urique, autant qu'il s'en dissout, dans la formaldéhyde à 40 0/0 et en chauffant à 100-110°, puis en faisant crist. la substance dans l'eau chaude une seule fois et sans chauffer trop longtemps. Si l'on chauffe longtemps avec de l'eau cette combinaison, on perçoit l'odeur de la formaldéhyde et il se dépose des composés plus ou moins difficilement solubles. Les eaux-mères de l'acide diformaldéhyde-urique ci-dessus fournissent par addition d'alcool abs. ou d'éther une gomme dont la composition correspondrait, d'après les analyses à 1 mol. d'acide urique pour 4 à 5 mol. de formaldéhyde. La solution de cette gomme dans peu d'eau laisse toutefois déposer l'acide diformaldéhyde-urique sous forme cristalline.

Il résulte de ces recherches que l'acide urique forme avec la formaldéhyde des combinaisons peu stables, très facilement sol. dans l'eau, qui sont sans doute dans une certaine relation avec celle de l'acide urique et de l'hexaméthylène-tétramine (urotropine de Nicolaier).

F. REVERDIN.

Influence du sodium sur le mésitylène bibromé ; P. JANNASCH et W. HEUBACH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1073; 10.5.97). — Dans la prép. du diéthylmésitylène, selon la method. de Fittig, mésitylène bibromé, $C^6H^3Br^2$ et Na , on avait obt., accessoirement, une quant. notable de crist. f. à 103-104°, bouil. à 283-285°. C'était un carbure d'hydrogène pur, d'odeur agréable, flottant sur l'eau et exempt de brome. Soumis à l'influence de ce dernier corps, en solution, il donne de longues aiguilles, très peu sol. dans l'alcool trichl. fus. à 235°.

La nitration conduit à un dérivé fus. à 264-265°, fac. sol. dans l'acétone, d'où il cristallise en gros prismes monocliniques.

L'hydrocarbure lui-même cristallise avec une facilité remarquable. Dans une solution benzénique de 0.5 de ce corps, on a pu obtenir trois cristaux, dont l'un mesurant 15 mm. de côté. Sa constitution sera éclaircie par la suite.

H. COPEAUX.

Sur l'acide p.-dinitrodibenzylidisulfonique ; C. RIS et C. SIMON (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2618; 22.11.97). — Les auteurs ont observé qu'en faisant réagir l'hypochlorite de soude en présence

de lessive de soude à 70°, sur le p.-nitrotoluène-o.-sulfonate de sodium, on obtient l'acide dinitrodibenzylidisulfonique et qu'en employant un excès suffisant d'hypochlorite, il ne se forme pas les matières colorantes jaunes dérivées du stilbène qui prennent naissance dans l'action de la lessive de soude sur l'acide p.-nitrotoluène-o.-sulfonique. L'acide en question n'est pas tout à fait identique à celui que Bender a isolé précédemment du produit de cette dernière réaction et qu'il avait considéré comme un acide dinitrodibenzylidisulfonique, tandis qu'il constitue sans doute un autre produit de transformation. Le procédé de préparation consiste à dissoudre 100 gr. de p.-nitrotoluènesulfonate de sodium dans 600 cc. d'eau bouillante, puis à y ajouter 800 cc. d'une solution d'hypochlorite de soude à 20/0 d'acide hypochloreux et 500 gr. de lessive de soude à 40° B. On chauffe à 70° en agitant continuellement; la masse d'abord épaisse, devient de plus en plus fluide et se transforme, au bout de quelques minutes, en un précipité cristallin que l'on refroidit à 30° et qu'on filtre. Le sel de Na ainsi obtenu correspond à la formule $C^{14}H^{10}Az^2O^{10}S^2Na^2$, il est assez difficilement soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau bouillante. L'acide dinitrodibenzylidisulfonique donne, par réduction, un acide amidé fournissant des matières colorantes azoïques qui, à l'inverse de celles qui dérivent de l'acide diamidostilbène-disulfonique, possèdent une très faible affinité pour les fibres végétales.

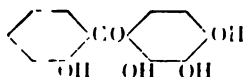
F. REVERDIN.

Sur quelques dérivés du gaïacol ; H. RUPE (D. ch. G., t. 30, p. 2444 ; 8.11.97). — Le *nitrosogaïacol* déjà préparé par Best par un moyen détourné a été obtenu plus simplement en faisant réagir sur le gaïacol en sol. alc. en présence de Na du nitrite d'amyle; on obtient un meilleur rendement en opérant sous pression en solution dans l'alcool méthylique et avec le nitrite d'éthyle. Le *p.-nitrosogaïacol* $AzO.C^6H^3.OH.OCH^3$ crist. en feuillets jaunes, il commence à brunir à 150° et se décompose vers 165°. Il donne par oxydation au moyen du ferrieyanure de potassium en sol. alcaline du *nitrogaïacol*, aig. jaunes, F. 103-104°, difficilement sol. dans l'eau froide, facilement à chaud ainsi que dans l'éther et l'alcool; sa solution dans les alcalis et carbonates alcalins est rouge pourpre; il a une odeur prononcée de vanille. En oxydant le nitrosogaïacol avec $HAzO^3$, on obtient du *dinitrogaïacol*, feuillets brillants, jaunes, F. 123-124°, sans doute identique au dinitrogaïacol d'Herzig; $OH.OCH^3.AzO^2.AzO^2$ 1.2.4.6. — L'auteur a préparé le *p.-amido-gaïacol* soit en réduisant la matière colorante azoïque faite avec

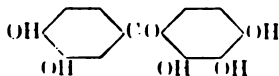
l'acide diazobenzènesulfonique et le gaïacol, soit en réduisant le nitrosogaïacol; cette seconde méthode est préférable. Le chlorhydrate de p.-amidogaïacol crist. en gros feuillets; la base elle-même est assez stable et crist. dans l'eau en prismes brillants qui fondent vers 176-177° en se décomposant. FeCl_3 provoque dans sa solution alc. une coloration rouge brun sale; l'amidogaïacol peut être conservé des mois à l'abri de l'air; mais il se colore rapidement en violet et en brun sous son influence. Le p.-cyangaïacol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{OCH}_3$ obtenu par décomposition au moyen du cyanure de cuivre du dérivé diazoïque de l'amidogaïacol est en aig. blanches, F. 89 à 90°; il est doué d'une odeur de vanille assez forte et est identique au composé obtenu par Markus au moyen de l'aldoxime de la vanilline.

F. REVERDIN.

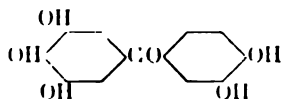
Sur quelques oxycétones aromatiques; E. NOELTING et A. MEYER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2590; 22.11.97). — Gräbe et Eichengrün ont cherché autrefois à expliquer la constitution de la trioxybenzophénone, F. 130°, obtenue par condensation de l'acide benzoïque avec le pyrogallol, à laquelle pouvaient correspondre deux formules; ils n'y sont pas arrivés, mais ils ont pu prouver que le produit de condensation de l'acide salicylique avec le pyrogallol correspondait à



car il se transforme, lorsqu'on le chauffe, en oxyxanthone. Les auteurs décrivent quelques nouvelles oxycétones et ont déterminé la constitution des pentaoxybenzophénones, résultant de la condensation de l'acide protocatéchique avec le pyrogallol et de l'acide gallique avec le pyrocatechine. La première correspond à la formule



la condensation a été faite en présence de ZnCl_2 , en tube scellé, à 110-115°; elle fond à 192-193° et est colorée en jaune intense. La seconde correspond à



elle cristallise avec 2 aq. et fond à 266°; elle est incolore à l'état

anhydre. La *tétraoxybenzophénone*, obtenue par condensation de l'acide protocatéchique avec la résorcine en présence de ZnCl_2 , cristallise avec 2 aq.; elle perd son eau de cristallisation entre 115-120° et fond ensuite à 199°. La *tétraoxyphénylnaphtylcétone*, produit de la condensation de l'acide β -oxynaphtoïque avec le pyrogallol, est en petits cristaux jaunes, F. 287-289°. En condensant le même acide avec la résorcine, les auteurs ont obtenu un mélange de la cétone correspondante et de l'oxyxanthone, qui a pris naissance au moyen de celle-ci par élimination d'eau. Toutes les cétones décrites dans ce travail, à l'exception de la dernière, sont des matières colorantes pour mordants. La première et la troisième, qui sont décrites dans un brevet des « Farbwerke Höchst », étaient encore inconnues à l'époque à laquelle ce travail a été fait.

F. REVERDIN.

Les sels norhémipiniques et la théorie de l'eau de cristallisation; Th. SALZER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1101; 24.5.97). — L'auteur renouvelle la préparation des norhémipinates de Freund et Horst (*D. ch. G.*, t. 27, p. 332). Il vérifie sur les sels d' AzH^+ , Ba et Ca, l'application des règles qu'il a indiquées, relativement à l'eau de cristallisation, et rectifie les divergences. H. COPAUX.

Synthèse de la coumarone et de ses dérivés au moyen des phénoxyacétates; R. STÖRMER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1700; 12.7.97). — L'auteur publie ses résultats pour prendre date, à cause de la publication de J. Hesse (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1138) sur le même sujet. Il a observé lui aussi que les phénoxyacétates se transforment facilement en coumarone sous l'action d'une solution de ZnCl_2 à 33 0/0 comme condensant.

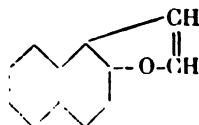
ACÉTALÉTHERS DES NAPHTOLS (en collaboration avec M. GRIESEKE).

— β -*naphthoxyacétal* $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-O-CH}_2\text{-CH<}\begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$. — Se forme facilement en chauffant pendant 6 h. à 166-170° un mélange du β -naphtol, de chloracétal et de $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$. Liquide; $D^{14} = 1,0651$; Eb. 206-207°; $n_D^{16} = 1,557$.

β -*naphoxyacétal hydraté* $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-O-CH}_2\text{-CH<}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$. — Crist. dans H_2O en aiguilles F. 87°, peu solubles dans H_2O non volatils avec les vap. d'eau, réduisent la liqueur de Fehling et une solution ammoniacale de AgAzO_3 . — Semicarbazone : crist. bleu fluorescents, F. 182°. — Phénylhydrazone : crist. brunissant à l'air en se décomposant, F. 145°. — Oxime : crist. blancs volumineux, F. 123°, 5.

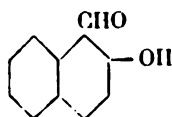
solubles dans l'alcool, sous l'action de l'anhydride acétique, l'oxime donne du β -naphtoxylacétonitrile : $C^{10}H^7-O-CH^2-CAz$. (feuillet brillants, F. 72°, facilement solubles dans l'alcool et l'éther).

β -naphto α -furane



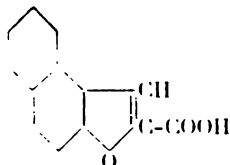
— Se présente sous forme d'aiguilles blanches, F. 60-61° (Hesse indique 65°), solubles dans H^2SO^4 en vert, par l'action de la chaleur, cette coloration vire au violet puis au bleu sale. — Picrate : aiguilles rouges F. 141°, sol. dans l'alcool, l'éther et le benzène.

Les mêmes auteurs ont obtenu le même β -naphto- α -furane F. 60-61°, au moyen de l'aldéhyde β -naphtholique de Kauffmann :



La constitution du naphtofurane est par cela déterminée.

Acide β -naphtofurane carbonique

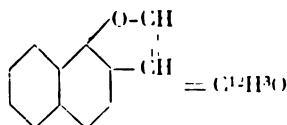


— Petits crist. F. 191-192°, peu solubles dans H^2O , très sol. dans l'alcool, l'éther et le benzène.

α -naphtoxylacétal $C^{10}H^7-O-CH^2-CH<\begin{smallmatrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{smallmatrix}$ — Corps liquide à consistance huileuse : $D^{15} = 1,0698$; Eb., 207-208°, $n_D^{16} = 1,561$.

α -naphtoxylacétal hydraté $C^{10}H^7-O-CH^2-CH<\begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$ — Gros crist. mamelonés, crist. dans H^2O . F. 86°. — Semicarbazone F. 149-150°. — Oxime F. 108°.

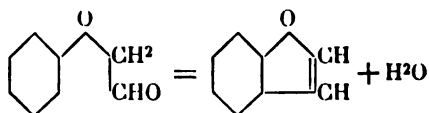
α -naphtofurane



Hesse décrit ce corps comme solide et crist. en feuillet F. 59°. Les

auteurs n'ont obtenu qu'une huile très réfringente; $D^{16} = 1,1504$. Elle se dissout dans H^2SO^4 concentré avec une couleur vert sale et une fluorescence rougeâtre. — Picrate F. 113°.

Synthèse de la coumarone. — La coumarone prend naissance lorsqu'on chauffe le phénoxyacétal ou le phénoxyacétaldéhyde avec une sol. de $ZnCl^2$ dans CH^3COOH . A l'ébullition la réaction suivante prend naissance :



Le produit de la réaction est versé dans H^2O , neutralisé aussitôt par $NaOH$ et distillé avec la vap. d'eau.

CRÉSOXYLACÉTALS (en collaboration avec H. SCHMIDT) *p.-crésoxylacétal* $CH^3-C^6H^4-O-CH^2-CH<\begin{smallmatrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{smallmatrix}$. — Liquide; $D^{22} = 0,9959$; Eb. 157-158°, sous 20 mm.; Eb. 270°, sous 760 mm.

p.-crésoxylacétalhydraté $CH^3-C^6H^4-O-CH^2-CH<\begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$. — F. 58°.

p.-crésoxylacétaldéhyde $CH^3-C^6H^4-O-CH^2-CHO$. — Huile à odeur aromatique, très hygroscopique, Eb. 126°, sous 27 mm. — Hydrazone, aiguilles F. 111°, se colorant en rouge à l'air. — Semicarbazone F. 177°. — Oxime F. 99° (d'après Hesse 68°) donne par ébullition avec l'anhydride acétique le *p.-crésoxylacétonitrile* $CH^3-C^6H^4-O-CH^2-CAz$, larges aiguilles F. 40°.

m.-crésoxylacétal $C^{13}H^{20}O^3$, liquide huileux à odeur aromatique. $D^{16} = 0,9728$; Eb. 267-268°.

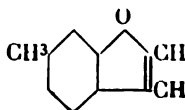
m.-crésoxylacétal hydraté $C^9H^{12}O^3$. — Liquide à odeur très pénétrante, crist. en aiguilles, F. 57°. Oxime : aiguilles F. 87°.

m.-crésoxylacétonitrile C^9H^8AzO . — Liquide jaunâtre, Eb. 254°.

o.-crésoxylacétal $C^{13}H^{20}O^3$. — Liquide à odeur aromatique faible; $D^{22} = 0,9928$; Eb. 262°.

o.-crésoxylacétal hydraté $C^9H^{12}O^3$. — Aiguilles à odeur très pénétrante F. 74°. — Semicarbazone F. 151°, crist. dans l'alcool dilué. Oxime aiguilles F. 117° peu soluble dans H^2O .

Synthèse des trois méthylcoumarones. — La *p.-méthylcoumarone* est un corps liquide possédant l'odeur des hydrocarbures et répondant à la formule :



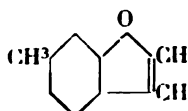
$D^{15} = 1,0467$; Eb. $197-199^{\circ}$; $n_D^{16} = 1,547$. — Réfraction moléculaire trouvée : 40,02, calculée 39,11. — Se dissout dans H^2SO^4 concentr. avec une couleur brun rouge très foncé. Picrate, aiguilles jaunes. F. 73° .

La *m*-méthylcoumarone a été préparée soit au moyen du *m*-crésoxylacétal, soit au moyen du *m*-homosalicylaldéhyde :

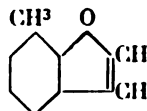
$C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (4) \\ OH & (2); \text{ c'est une huile; } D^{16} = 1,056, \text{ Eb. } 194-196^{\circ}, \\ CH^2-CHO & (1) \end{cases}$
 $n_D^{16} = 1,554$; réfraction moléculaire 40,08; picrate, aiguilles jaunes, F. 72° .

L'*o*-méthylcoumarone se présente sous forme d'une huile incolore à odeur agréable, F. $190-191^{\circ}$ $n_D^{17} = 1,5525$; picrate, F. 109° .

Ces deux méthylcoumarones répondent aux formules suivantes :



m-méthylcoumarone.



o-méthylcoumarone.

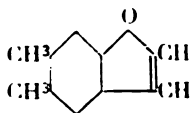
ACÉTALS DES XYLÉNOLS (en collaboration avec M. SCHRÖETER). —

o-xylénolacétal $\begin{matrix} (1) CH^3 \\ (2) CH^3 \end{matrix} > C^6H^3-O-CH^2-CH < \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix}$. — Huile à odeur faiblement aromatique. L'auteur en a préparé toute une série de dérivés.

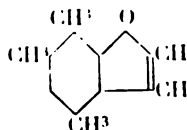
m-xylénolacétal $\begin{matrix} (1) CH^3 \\ (3) CH^3 \end{matrix} > C^6H^3-O-CH^2-CH < \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix}$. Liquide, $D^{16} = 0,995$; Eb. 273° .

p-xylénolacétal $\begin{matrix} (1) CH^3 \\ (4) CH^3 \end{matrix} > C^6H^3-O-CH^2-CH < \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix}$. Liquide, $D^{16} = 0,992$; Eb. $278-279^{\circ}$.

p-éthylphénoxyacétal $C^2H^5-C^6H^4-(O)-CH^2-CH < \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix}$. — Liquide, F. $288-289^{\circ}$. L'auteur, toujours d'après la même méthode, a fait encore la synthèse des diméthyl et triméthylcoumarones :

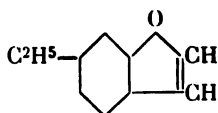


o, *m* et *p*, *m*-diméthylcoumarone
Eb. 221° ; Eb. $221-222^{\circ}$; Eb. 216° .



Triméthylcoumarone
Eb. 230° .

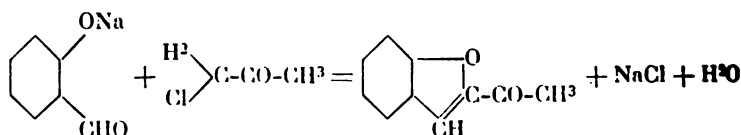
L'auteur a préparé encore la p.-éthylcoumarone de la formule suivante :



Eb. 217-218°.

G. F. JAUBERT.

Nouvelles synthèses de dérivés de la coumarone; R. STÖRMER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1711; 12.7.97). — L'auteur, comme suite au travail précédent, communique une nouvelle synthèse de dérivés de la coumarone, par l'action d'une mol. de monochloracétone sur le sel de sodium de l'aldéhyde salicylique. La réaction se fait en suspension benzénique et l'on obtient l' α -acétylcoumarone, qui crist. en crist. tabulaires F. 74-75°. Cette synthèse a lieu suivant l'équation :



Par fusion de ce dérivé cétonique avec KOH, il se forme CH^3COOH et de la coumarone, et par oxydation avec KMnO_4 , de l'acide coumarilique prend naissance.

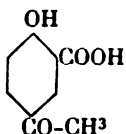
Friedlaender et Neudorfer ont réalisé dernièrement une synthèse analogue en partant de l'ac. phénoxyacétique $\text{C}^6\text{H}^5\text{-O-CH}^2\text{-COOH}$ et obtinrent la cétocoumarone $\text{C}^6\text{H}^5\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-CH}^2$.

L'auteur continue ses recherches sur la condensation du sel sodique de l'aldéhyde salicylique avec l'aldéhyde monochloré et l'éther bromacétique.

G. F. JAUBERT.

Préparation et propriétés de l'acide acétylsalicylique; M. BIALOBRZESKI et M. NENCKI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1776; 12.7.97). — Si l'on fait agir 100 gr. de chlorure d'acétyle sur 80 gr. d'ac. salicylique et que l'on ajoute lentement au mélange 100 gr. de Fe^3Cl^6 , il se forme d'abord l'éther acétylique de l'ac. salicylique $\text{C}^6\text{H}^4\text{-}\langle\text{O}\rangle\text{-COCH}^3$; mais en chauffant le mélange à

110° cet éther subit une transposition et se transforme en acide acétylsalicylique :



On purifie l'acide brut coloré en jaune en le chauffant avec un peu de KMnO_4 . L'ac. pur se présente en aiguilles incolores, F. 110°, il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, CHCl_3 . L'eau en dissout un peu (1 p. dans 945 p.). Cette sol. aqueuse est colorée en rouge par $\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^6$.

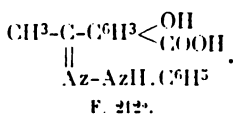
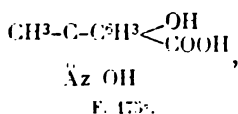
Les auteurs ont préparé tout une série de sels, qui sont en général solubles dans H_2O et donnent avec $\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^6$ une coloration rouge.

Sel de Na $\text{C}^9\text{H}^7\text{O}^4\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$. — Crist. tabulaires peu solubles dans l'alcool.

Sel de K $\text{C}^9\text{H}^7\text{O}^4\text{K} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$. — Petits crist. jaunes peu solubles dans l'alcool.

Sel de AzH $\text{C}^9\text{H}^7\text{O}^4\text{AzH}^4 + \text{H}_2\text{O}$. — Longues aiguilles facilement solubles dans H_2O .

Sel de Ba $(\text{C}^9\text{H}^7\text{O}^4)^2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. — Crist. rouges. — Cette nouvelle combinaison donne une oxime et une hydrazone :



L'ac. acétyl-salicylique n'est pas toxique et ne possède plus les propriétés antiseptiques de l'ac. salicylique. — La constitution de cet acide n'est pas encore déterminée d'une façon bien certaine, car des essais d'oxydation avec KMnO_4 et AzO^3H n'ont pas mené à des résultats concluants.

G.-F. JAUBERT.

Sur une réaction générale des quinones aromatiques ; S. BLUMENFELD et P. FRIEDLÄNDER *D. ch. G.*, t. 30, p. 2563 ; 22.11.97. Voir *Bull.* t. 18, p. 1089). — Les auteurs ont constaté précédemment que les quinones se condensent avec les phénols sans élimination d'eau pour donner des combinaisons incolores riches en hydroxyles : si l'on s'en tient p. ex. au composé qui résulte de la condensation de l' α -naphtoquinone et du pyrogallol, on pourrait le considérer comme un penta-oxyphénylnaphtalène ou comme un éther tétra-oxynaphtylphénylique ; les recherches des

auteurs leur font admettre cette seconde supposition comme exacte. Le produit de condensation en question leur a fourni un dérivé acétylé renfermant quatre groupes « acétyle » et celui de l' α -naphtoquinone avec l' α -naphtol un dérivé acétylé renfermant deux groupes « acétyle ». Dans le cas de l' α -naphtoquinone et de la benzoquinone, le résidu phénoliquinone ne peut entrer qu'en position β ou ortho relativement à l'oxygène quinonique, dans celui de la β -naphtoquinone deux éventualités se présentent, mais les auteurs donnent la préférence à celle qui consiste à supposer que le résidu phénolique entre en position α .

Les oxydérivés de l'éther diphenylique sont très facilement solubles dans l'eau, ceux des éthers phénylnaphtyliques et dinaphtyliques sont presque insolubles; ils se dissolvent tous facilement dans les alcalis pour donner au premier moment des solutions incolores, mais ces solutions absorbent rapidement l'oxygène de l'air et se colorent d'une manière caractéristique. Il en est ainsi en particulier des produits de condensation de l' α et de la β -naphtoquinone avec la résorcine et le pyrogallol, ces produits présentent à ce point de vue comme aussi à celui de leurs formules empiriques ($C^{16}H^{12}O^4$, $C^{16}H^{12}O^5$), une certaine analogie avec les matières colorantes naturelles, la brésiline ($C^{16}H^{12}O^5$) et l'hématoxyline ($C^{16}H^{14}O^6$).

Les auteurs décrivent dans la partie expérimentale de leur mémoire, l'éther *dioxynaphtyl-dioxyphénylique*, ainsi que ses dérivés acétylé et benzoylé; l'éther *dioxydinaphtylique* et son dérivé diacétylé, obtenus en présence de l' α -naphtoquinone et les éthers correspondants fournis par la β -naphtoquinone; ils ont préparé encore l'éther *dioxynaphtyloxyphénylique* par condensation de la β -naphtoquinone et de la résorcine ainsi que l'éther *trioxydiphenylique* par l'action de la benzoquinone sur la résorcine.

F. REVERDIN.

Transformation des amines en phénols; J. MEYER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2568; 22.11.97). — En chauffant des bases aromatiques, en tubes scellés, à 160-250° avec HCl de 1 à 15 0/0, H^2SO^4 à 20 0/0, $ZnCl^2$, $SnCl^2$, etc., l'auteur a constaté l'élimination des groupes « amido » et la formation des phénols. La m.-phénylènediamine, chauffée à 180° avec HCl à 10 0/0 lui a donné de la résorcine, de la dirésorcine, du m.-amidophénol et de la base non transformée; la tétraméthyl-m.-phénylènediamine donne de la résorcine et des traces de diméthylamidophénol; la p.-phénylènediamine fournit de l'hydroquinone, du phénol, de l'aniline, du p.-amidophénol; l'o.-

amidophénol a donné de la pyrocatechine. C'est donc la réaction inverse de celle, connue depuis longtemps, qui consiste à transformer les phénols en amines au moyen de l'ammoniaque.

F. REVERDIN.

Combinaisons mercuriques des bases organiques; L. PESCI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 1; 17.8.97). — Ce travail, qui a paru aussi dans la *Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. 15, p. 208), contient un résumé de toutes les publications de l'auteur; il nous suffira de les nommer :

1° Combinaisons mercuriques de l'aniline (*Gazz. chim. ital.*, t. 22, I, p. 373; t. 23, II, p. 529; t. 27, I, p. 567);

2° Combinaisons mercuriques de la méthylaniline (*Gazz. chim. ital.*, t. 22, II, p. 32; t. 23, II, p. 529);

3° Combinaisons mercuriques de la diméthylaniline (*Gazz. chim. ital.*, t. 23, II, p. 521);

4° Combinaisons mercuriques de l'éthylaniline (*Gazz. chim. ital.*, t. 23, II, p. 544);

5° Combinaisons mercuriques de la diéthylaniline (*Gazz. chim. ital.*, t. 23, II, p. 534);

6° Combinaisons mercuriques de la benzylaniline (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 14);

7° Combinaisons mercuriques de l'acétanilide (*Gazz. chim. ital.*, t. 24, II, p. 49);

8° Combinaisons mercuriques de la benzylamine (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 54);

9° Combinaisons mercuriques de la quinoléine (*Gazz. chim. ital.*, t. 25, I, p. 394);

10° Combinaisons mercuriques de la pyridine (*Gazz. chim. ital.*, t. 25, II, p. 423);

11° Combinaisons mercuriques de la picoline (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 23);

12° Combinaisons mercuriques de la pipéridine (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 18);

13° Combinaisons mercuriques de l'urée (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 1).

G.-F. JACBERT.

Action du chlorure de soufre sur les amines aromatiques; A. EDINGER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2118; 8.11.97). — L'auteur a montré précédemment qu'il se forme par l'action du chlorure de soufre sur la quinoléine, en même temps que des dérivés chlorés, un composé renfermant du soufre (thioquinanthrène) dont la for-

mule empirique est C^9H^5AzS . Il avait alors supposé que cette formule devrait peut-être être doublée; ses recherches postérieures ont confirmé cette manière de voir et la formule est donc $C^{18}H^{10}Az^2S^2$. Ce dérivé est très stable envers les agents d'oxydation et de réduction, il n'est pas désulfuré par la poudre de cuivre, aussi l'auteur suppose que dans le thioquinanthrène le soufre se trouve dans une chaîne du genre de celle de l'anthracène; comme en outre en le décomposant en tube scellé par $HAZO^3$, on obtient des acides pyridine-monocarbone et dicarbone, il est très probable qu'il correspond à la formule de constitution $AzC^9H^5\left<\begin{smallmatrix} S \\ S \end{smallmatrix}\right>C^9H^5Az$. Au point de vue physiologique, il est à remarquer que l'introduction du soufre dans le noyau quinoléique en élimine les propriétés toxiques. Ceci a engagé l'auteur à étudier l'action du chlorure de soufre sur les produits de substitution de la quinoléine ainsi que sur l'isoquinoléine et la pyridine.

Les recherches entreprises sur ce sujet ont montré que des bases soufrées du genre de la thioquinanthrène ne prennent naissance qu'avec les combinaisons dans lesquelles l'atome d'azote fonctionne comme dans la quinoléine. Si l'on part de l'idée qu'il existe des liaisons centrales complètes dans le noyau de la pyridine ainsi que dans le noyau azoté de l'isoquinoléine, on peut dire que la substitution de l'hydrogène par le soufre dans la forme indiquée n'a lieu que lorsqu'on a entre les mains une base azotée renfermant au moins un noyau benzénique avec des liaisons centrales complètes; cette substitution n'a jamais lieu s'il n'y a dans le noyau benzénique qu'une liaison centrale partielle ou si un hydrogène est remplacé par l'hydroxyle.

F. REVERDIN.

Action du chlorure d'azote sur l'aniline, la méthylaniline et la diméthylaniline; W. HENTSCHEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2643; 22.11.97). — Le chlorure d'azote réagit violemment sur l'aniline en solution dans le benzène pour donner naissance à la *trichloraniline*, F. 78°, lorsqu'on emploie 1 mol. de chlorure d'azote pour 1 mol. d'aniline; il se forme probablement d'autres produits, en particulier du diazoamidobenzène, mais l'auteur n'a cependant pas pu l'isoler du produit de la réaction. Avec l'acétanilide, on obtient la *p.-chloracétanilide* de Beilstein et Kurbatow, F. 172°, 5. Le chlorure d'azote, en réagissant sur la méthylaniline en solution dans le benzène, donne lieu à la formation d'une *trichlorméthylaniline* encore inconnue, F. 28°, 5, Éb. 256°; on obtient cette même

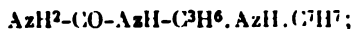
trichlorométhylaniline en faisant passer du chlore dans le chlorhydrate de méthylaniline en suspension dans le benzène; en l'oxydant au moyen de l'acide chromique, l'auteur a obtenu la trichloraniline ordinaire, F. 78°. Lorsqu'on fait réagir le chlorure d'azote sur la diméthylaniline, on obtient une matière colorante et un dérivé chloré qui paraît être propre à l'action du chlorure d'azote, car l'auteur n'a jamais réussi à le préparer en faisant réagir, sous les conditions les plus diverses, le chlore sur le diméthylaniline. Le composé en question fond après purification à 117° et correspond à la formule $C^{10}H^{11}Az^2Cl^{10}$, il est insoluble dans l'eau, assez facilement soluble dans les dissolvants organiques habituels; décomposé par la chaleur, il dégage beaucoup d'HCl, environ 18 0/0 de la quantité de substance employée, ce qui correspondrait, par rapport au poids moléculaire du composé ci-dessus, à 5 mol. d'HCl. L'auteur est porté à supposer que cette nouvelle substance dérive de la tétraphénylhydrazine.

F. REVERDIN.

Sur la triméthylène-p.-tolylldiamine et la γ -iodopropylamine; Martin FRÄNKEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2497; 8.11.97). —

I. On obtient la triméthylène-p.-tolylldiamine par action de la p.-bromopropylphthalimide sur la p.-toluidine et ébull. du p.-toluidopropylphthalimide formé avec HCl. L'imide crist. en aig. jaunes, f. 134-136°; son chlorhydrate crist. en aig. blanches, f. 198°; en modifiant les conditions, on obtient en même temps le p.-toluidodipropyldiphtalimide $[C^8H^{11}O^2 = Az.C^3H^6]^2Az.C^7H^7$; aig. jaunes, f. 124°.

La triméthylène-p.-tolylldiamine est un liquide à odeur ammoniacale. D. 1,0258. — Éb. 283 sous 763 mm.; Fe^2Cl^6 colore sa sol. aq. en rouge. Le chlorhydrate crist. en prismes, f. 217°; chloroplatinate, f. 205°; picrate $C^{10}H^{16}Az^2.2C^6H^3Az^3O^7$, f. 113°. La base, traitée par le CAzOK donne la p.-toluidopropylurée



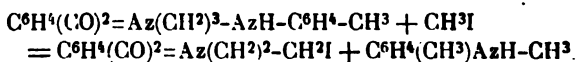
prismes blancs, f. 152° avec dégagement d' AzH^3 et formation de triméthylène-p.-tolylurée $CO \begin{matrix} \swarrow Az(C^7H^7)-CH^2 \\ \searrow AzH-CH^2 \end{matrix} > CH^3$; ce dernier corps crist. en tables, f. 207°.

Par action du sulfocyanate de potassium sur la triméthylène-p.-tolylldiamine, on obtient directement la triméthylène-p.-tolylthiourée, prismes rhombiques blancs, f. 188°. Le sulfure de carbone fournit le dithiocarbamate



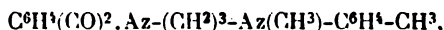
aig. étoilées à odeur spéciale, f. 125° avec décomposition en H²S, triméthylène-p.-tolylldiamine et thio-urée — AzO²H réagit sur la triméthylène-p.-tolylldiamine en donnant une nitrosamine dont le chlorhydrate AzII².C³H⁶.Az(AzO).C⁷H⁷.HCl crist. en aig. rosées, f. 175°. La nitrosamine libre est entraînable par la vapeur d'eau; c'est un liquide huileux, à odeur aromatique et qui absorbe énergiquement CO².

La réaction de CH³I sur la p.-toluidopropylphthalimide s'effectue d'après l'équation suivante :



La p.-iodopropylphthalimide crist. en tables, f. 88°.

II. La méthyl-p.-toluidine réagit sur la p.-bromopropylphthalimide en donnant le méthyl-p.-toluidopropylphthalimide

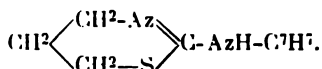


tables jaunes, f. 125°.

III. Lorsqu'on fait réagir le γ-bromopropylphthalimide sur NaI, on obtient la γ-iodopropylphthalimide et celle-ci, chauffée en tubes scellés, avec III, donne la γ-iodopropylamine dont l'iodhydrate crist. en tables incolores, f. 166°; picrate, f. 134-135°; chloroplatinate, crist. en tables incolores, f. 166°; picrate, f. 134-135°; chloroplatinate crist. en tables; benzamide, crist. en prismes, f. 68°. Cette base est différente de celle qu'on obtient par fixation de III sur l'allylamine et qui doit par suite avoir la constitution CH³.CHII.CHII².AzH².

Par action de la p.-toluidine sur la γ-iodopropylbenzamide on obtient la benzyltriméthylène-p.-tolylldiamine crist. en prismes.

Le p.-tolylsenévol réagit sur la γ-iodopropylamine en donnant un corps f. 135° qui répond vraisemblablement à la constitution



L'iodhydrate crist. en tables, f. 200°; chloroplatinate en aig., f. 208°; picrate, f. 170°.

E. BLAISE.

Études sur les réactions d'enchaînement. — XIV. Aniline et éthers des acides gras bromés. — XV. Aniline et amides des acides gras bromés. — XVI. Sur la formation des anilides. — XVII. Orthotoluidine et métatoluidine. — XVIII. Paratolui-

dime. — XIX. Méthoxyamine comparée avec l'aniline et les teluidines; G. A. HESCHOFF (*D. ch. G.*, t. 30, 2305, 2310, 2315, 2464, 2469 et 2476; 25.10 et 8.11.97). — L'auteur a poursuivi ses recherches sur l'influence de la nature et de la position des groupes alcoylés vis-à-vis de la nature et de la marche quantitative de ce qu'il appelle les réactions d'enchaînement. Il est difficile de résumer ici ses conclusions. Dans le mémoire XIV, il étudie la réaction



Il mesurait dans la réaction, sur divers éthers d'acides gras bromés, la proportion de bromhydrate d'aniline formé, et, par la considération du p. de fus. ou de dissociation de celui-ci, appréciait son degré d'impureté. Il se trouve ainsi conduit à admettre la formation simultanée des produits secondaires :



Les mémoires XVII, XVIII et XIX sont relatifs aux réactions semblables des homologues de l'aniline sur les mêmes éthers d'acides bromés.

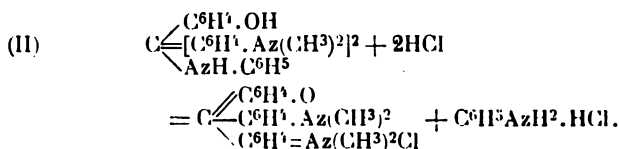
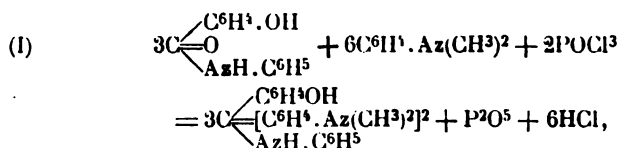
Le mémoire XV (action de l'aniline sur la bromacétamide, la α -bromopropionamide, etc.), expose que l'aniline exerce sur les amides des acides gras bromés des actions tout à fait parallèles à celle qu'elle fait sentir sur les éthers éthyliques des mêmes acides bromés.

Dans le mémoire XVI, l'auteur étudie de même l'action de l'aniline sur les éthers ou amides des acides gras anilins, composés à la formation desquels sont consacrés les mémoires XIV et XV. On obtient comme produits principaux leurs anilides, c'est-à-dire les corps $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH.CAB.CO.AzH.C}^6\text{H}^5$. Un certain nombre de ceux-ci sont décrits.

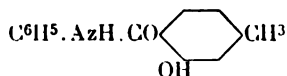
L. BOURGEOIS.

Sur une formation nouvelle de matières colorantes de la série du vert malachite; E. NOELTING (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2588; 22.11.97). — Dans un brevet des « Farbwerke Höchst » (D. R. P. n° 41751 du 10 avril 1887), on trouve une méthode générale de préparation des diacolyamidobenzophénones consistant à condenser la benzanilide en présence de POCl_3 avec une amine aromatique tertiaire, puis à saponifier, au moyen de HCl étendu, l'auramine

ainsi obtenue. L'auteur a observé un autre mode de réaction dans le cas de l'action de l'anilide salicylique sur la diméthylaniline ; il se forme, en effet, lorsqu'on condense ces substances en présence de POCl_3 , une matière colorante qui présente tous les caractères d'un dérivé du vert malachite et qui fournit, par réduction, une leucobase identique à celle que O. Fischer a préparée par condensation de l'aldéhyde salicylique avec la diméthylaniline. La réaction se passe très probablement d'après les équations :



L'anilide de l'acide o.-crésotinique



se comporte de la même manière, tandis que les anilides des acides m.-oxybenzoïque, p.-oxybenzoïque, o.-nitrobenzoïque et o.-amido-benzoïque ne donnent point de dérivés du vert malachite.

L'anilide de l'acide o.-oxynaphtoïque donne une matière colorante verte, très difficilement soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool ; cette couleur est susceptible d'être sulfonée et teint la soie, la laine et le coton mordancé au tanin, en vert jaunâtre. Il résulte de ces recherches que, dans la condensation des amines tertiaires avec les benzanilides, la formation des matières colorantes de la série du vert malachite est liée à la présence d'un groupe hydroxyle en ortho dans le résidu de l'acide benzoïque.

P. REVERDIN.

Recherches dynamiques sur la formation des matières colorantes azoïques ; GOLDSCHMIDT et BUSS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2075 ; 2.9.1897. — Les auteurs, dans une publication précédente (*D. ch. G.*, t. 30, p. 670), ont énoncé une loi déterminant la vitesse

de formation des azoïques. Cette loi se trouve vérifiée dans la présente publication par l'étude dynamique des réactions entre le chlorhydrate de diméthylaniline et l'ac. diazobenzène sulfonique en présence d'ac. chlorhydrique en excès. Par cette étude, les auteurs vérifient le fait suivant : la vitesse de formation de l'azoïque est indépendante de la concentration quand le rapport entre l'excès d'HCl, de chlorhydrate de l'amine et de l'acide diazoïque reste constant. Des essais analogues ont été faits avec la diéthylaniline au lieu de la diméthylaniline et ont conduit aux mêmes résultats ; la vitesse de formation, dans ce cas, est un peu plus petite. Si l'on ne fait pas réagir des quantités équivalentes de sel et d'ac. diazoïque, on remarque, ce que la théorie laisse du reste facilement prévoir, que la vitesse de formation est d'autant plus grande que l'un des composants est en plus grand excès. Dans ce cas, la constante de la vitesse de formation K peut être exprimée par l'équation :

$$\log K = \frac{A}{T} + B.$$

T , température absolue ; A et B , constantes.

Si l'on remplace le sel acide par un autre sel d'une base forte, cette équation garde toute sa valeur. Ainsi en remplaçant l'ac. chlorhydrique par l'ac. trichloracétique la valeur de la constante grandit un peu parce que le degré de dissociation de l'ac. trichloracétique est plus petit. En employant des ac. encore plus faibles, comme l'ac. acétique, ou les acides mono et dichloracétiques, sa réaction se complique par le fait que ces ac. n'ont pas une constante de dissociation fixe. Pour y remédier les auteurs ont toujours employé un grand excès d'acide.

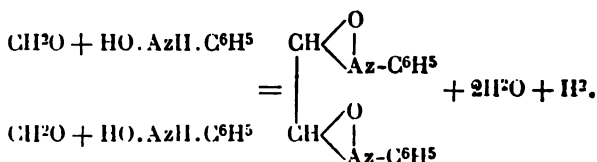
Les auteurs montrent ensuite les rapports qui existent entre la vitesse de formation et les constantes d'affinités donnés par Ostwald pour les acides acétique et mono et dichloracétique.

G. S. J. FAUBERT.

Sur l'action du diazométhane sur le nitrosobenzène ; H. von PECHMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2461 ; 8.11.97). — Le diazométhane n'agit pas sur les nitrosamines ; au contraire, avec le nitrosobenzène ou solution étherée, il se produit une vive réaction : il y a départ d'azote et formation d'une combinaison cristallisée en aiguilles jaune d'or (P. F. 182-183).

D'après le poids moléculaire du produit dibromé de substitution et les dosages de carbone, hydrogène et azote de la substance elle-

même, celle-ci a pour composition $C^{14}H^{12}Az^2O^2$ et est identique avec le produit trouvé par Bamberger dans l'action de l'aldéhyde formique sur la phénylhydroxylamine.



L'auteur indique les faits suivants à l'appui de cette formule de constitution qui en ferait l'Az-éther phénylique de la glyoxime :

1° Les acides ou la phénylhydrazine la dédoublent en glyoxal et phénylhydroxylamine ;

2° On peut faire sa synthèse à partir de ces deux derniers corps ;

3° L'anhydride acétique détermine sa migration en oxanilide.

L. SIMON.

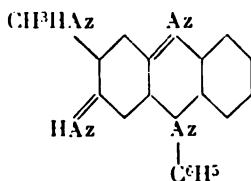
Études sur l'aniline-azo- α -naphtol ; Otto N. WITT et J. DEDL-CHEN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2655 ; 22.11.97). — C'est à tort que l'on considère comme des analogues de l'oxyazobenzène les matières colorantes azoïques que l'on obtient par l'action des dérivés diazoïques sur l' α -naphtol ; le caractère particulier de ces matières colorantes est tel que l'on se demande toujours si les différences observées entre l'oxyazobenzène et celles-ci n'ont pas une autre cause que le simple remplacement d'un noyau benzénique par un noyau naphtalénique. Ces considérations ont engagé, il y a déjà plusieurs années, l'un des auteurs à étudier spécialement l'aniline-azo- α -naphtol et ses congénères. Il a d'abord constaté, dans la réduction des éthers de cette matière colorante, une transposition spéciale ; quoique de semblables transpositions aient été aussi observées dans la série du benzène par Jacobson et Taüber, on a remarqué déjà, dans le cours des recherches faites sur ce sujet, une différence caractéristique dans l'éthérification ; les matières colorantes azoïques de l' α -naphtol résistent, en effet, aux procédés d'éthérification ordinairement employés pour les phénols ; il a fallu recourir, pour éthérifier l'aniline-azo- α -naphtol, à une méthode spéciale consistant à chauffer ce composé avec une solution alcoolique d'acide chlorhydrique gazeux en présence de $ZnCl^2$; cette méthode, qui est utilisée pour l'éthérification des alcools, ne réussit pas en général avec les phénols. Mais l' α -naphtol lui-même se comporte aussi d'une manière anormale à ce sujet, en sorte que

le caractère exceptionnel de la matière colorante pourrait être rapporté au caractère exceptionnel du phénol qu'elle renferme. Il est une autre différence qui ne saurait être expliquée de cette manière ; les matières colorantes azoïques de l' α -naphтол possèdent un caractère basique prononcé, elles se comportent comme des acides amidés et se combinent aussi bien avec les acides forts qu'avec les oxydes métalliques ; les éthers de la matière colorante sont des bases bien caractérisées qui forment, avec les acides, des sels violet rouge. Ce caractère ne se retrouve pas, dans l'état de nos connaissances, chez l'oxyazobenzène, qui est un phénol type, dont les éthers, composés à peu près neutres rappellent l'azobenzène par leurs propriétés. Les auteurs se sont proposés d'étudier de plus près l'aniline-azo- α -naphтол, afin d'arriver à expliquer son caractère spécial, leurs recherches sur ce sujet ne sont pas terminées et celles que les lecteurs trouveront dans le mémoire original auquel nous sommes obligés de les renvoyer, ont trait spécialement à la préparation de la matière colorante elle-même à l'état pur et de ses sels, à leur oxydation et à l'étude de la matière colorante nouvelle qui en résulte et qui peut être considérée comme un dérivé d'un dinaphtyle nouveau. F. REVERDIN.

Action des bases grasses et aromatiques sur l'aposafranine ;
Otto FISCHER et C. GIESEN (*D. ch. G.*, t. 30, 2479 ; 8.11.1897).

— Les auteurs ont étudié l'action de la méthylamine, de la p.-anisidine, de l'éthylènediamine, de l'o-aminophénol, et de l'o-naphtylènediamine sur l'aposafranine. Les monamines donnent des indulines et les diamines des fluorindines.

Méthylaminoaposafranine. — On chauffe 5-6 h. à 100° en tube



scellé : 4 gr. de chlorhydrate d'aposafranine, 2 gr. de chlorhydrate de monométhylamine, et 10 cc. d'une sol. à 33 0/0 de monométhylamine mélangés à 40-50 cc. d'alcool. On isole la nouvelle substance en chassant l'alcool et précipitant par KBr, on obtient ainsi un bromure répondant à la formule $C^{10}H^{16}Az^3.HBr$. Cette nouvelle substance se dissout dans H^2SO^4 en rouge fuschine, dans H^2O en

rouge orange. La solution alcoolique possède une faible fluorescence.

Action de la para-anisidine sur l'aposafranine. — On mêle 5 gr. de chlorhydrate d'aposafranine avec des quantités égales de p.-anisidine et des chlorhydrates de cette base et 100 cc. d'eau. On porte le tout à l'ébullition et sépare les crist. qui se déposent. On les purifie par crist. dans l'alcool. La base de cette matière colorante possède la constitution $C^{25}H^{20}Az^4O$.

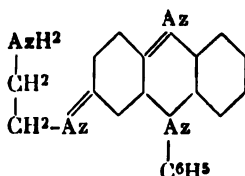
Action de l'éthylène-diamine sur l'aposafranine. — On chauffe au réfrigérant ascendant.

Chlorhydrate d'aposafranine.....	} aa 5 gr.
Ethylènediamine.....	
Chlorhydrate d'éthylènediamine.....	

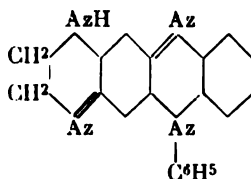
Le tout dissous dans 80 gr. d'alcool.

La réaction terminée on précipite par H^2O et crist. dans l'acétone étendue.

La base possède la formule $C^{20}H^{18}Az^4$ (peut-être aussi $C^{20}H^{16}$). Elle se dissout avec une coloration orangée, sans fluorescence. Elle possède d'après les auteurs la constitution suivante :

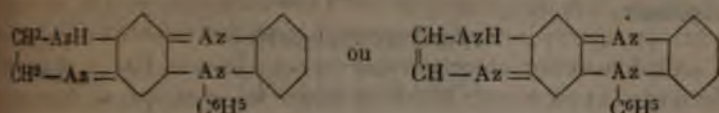


En effet, sous l'influence des agents oxydants, elle se transforme en dérivé de la fluorindine :

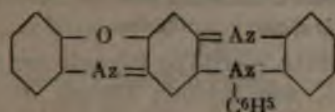


On peut obtenir ce dérivé de prime abord en chauffant un mélange d'aposafranine et d'éthylène diamine à 150-160°. On obtient alors une masse brune que l'on fait cristalliser dans du benzène. On obtient de cette façon de petits cristaux chatoyants, sol. en bleu dans H^2SO^4 concentr. et en orange dans l'alcool.

une très vive fluorescence. Les auteurs attribuent à ce corps l'une des deux formules de constitution :



Action de Po-aminophénol sur l'aposafranine. — Pour les détails nous renverrons le lecteur au mémoire original; qu'il nous suffise de dire que les auteurs ont préparé le terme manquant de la série qui relie la triphénodioxazine à la fluorindine: la triphénodioxazine-N-phénylazine de la constitution suivante :



Les auteurs ont encore étudié l'action de l'o-naphtylènediamine sur l'aposafranine.

G.-F. JAUBERT.

Détermination des principales matières colorantes dérivées du goudron de houille; Giuseppe TEYXEIRA (*Boll. Chim. Farm.*, t. 36, p. 513; 1.9.97). — Compilation contenant les dénominations commerciales et scientifiques, les formules empiriques et de constitution ainsi que les propriétés physiques et chimiques des principales matières colorantes artificielles. G.-F. JAUBERT.

Isomérisie des produits d'oxydation des hydrazones; Gaetano MINUNNI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 215; suite de Minunni et Rapp (*Rendicopti dei Lincei*, 1896, t. 4, p. 199). — L'auteur a montré, que par oxydation de la benzalphénylhydrazone, il se forme deux produits isomères pouvant être transformés l'un dans l'autre par la seule influence de la chaleur. — Dans le présent travail, l'auteur a étendu ses recherches à d'autres hydrazones et a rencontré le même phénomène dans les produits d'oxydation des hydrazones des aldéhydes suivants : m.-nitrobenzaldéhyde, aldéhyde anisique, aldéhyde cuminique, furfurol, etc., — L'oxydation a été obtenue au moyen du nitrite d'amyle et, dans tous les cas, on obtient deux produits, l'un nommé *hydrotétrazone*, l'autre dérivé *déhydro*. — Toutes les hydrotétrazones sont transformées par l'action de la chaleur dans leurs isomères déhydro. Les hydrotétrazones du m.-nitrobenzaldéhyde et de l'aldéhyde cuminique

rouge orange. La solution alcoolique possède une faible fluorescence.

Action de la para-anisidine sur l'aposafranine. — On mélange 5 gr. de chlorhydrate d'aposafranine avec des quantités égales de p.-anisidine et des chlorhydrates de cette base et 100 cc. d'alcool. On porte le tout à l'ébullition et sépare les crist. qui se déposent. On les purifie par crist. dans l'alcool. La base de cette matière colorante possède la constitution $C^{25}H^{20}Az^4O$.

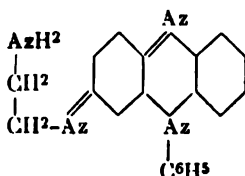
Action de l'éthylène-diamine sur l'aposafranine. — On chauffe au réfrigérant ascendant.

Chlorhydrate d'aposafranine.....	} aa 5 gr.
Ethylènediamine.....	
Chlorhydrate d'éthylènediamine.....	

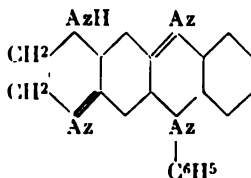
Le tout dissous dans 80 gr. d'alcool.

La réaction terminée on précipite par H^2O et crist. dans l'alcool étendu.

La base possède la formule $C^{20}H^{18}Az^4$ (peut-être aussi $C^{20}H^{16}Az^4$) elle se dissout avec une coloration orangée, sans fluorescence, et possède d'après les auteurs la constitution suivante :

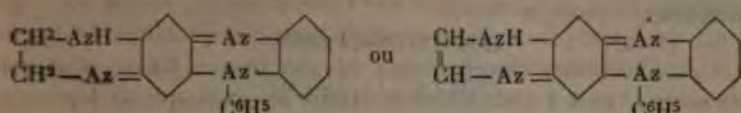


En effet, sous l'influence des agents oxydants, elle se transforme en dérivé de la fluorindine :

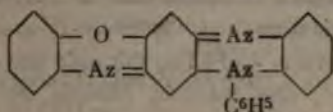


On peut obtenir ce dérivé de prime abord en chauffant le mélange d'aposafranine et d'éthylène diamine à 150-160°. On obtient alors une masse brune que l'on fait cristalliser dans du nitrobenzène. On obtient de cette façon de petits cristaux chatoyants sol. en bleu dans H^2SO^4 concentr. et en orange dans l'alcool avec

une très vive fluorescence. Les auteurs attribuent à ce corps l'une des deux formules de constitution :



Action de l'o-aminophénol sur l'aposafranine. — Pour les détails nous renverrons le lecteur au mémoire original; qu'il nous suffise de dire que les auteurs ont préparé le terme manquant de la série qui relie la triphénodioxazine à la fluorindine: la triphénodioxazine-N-phénylazine de la constitution suivante :



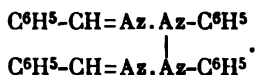
Les auteurs ont encore étudié l'action de l'o-naphtylènediamine sur l'aposafranine.

G.-F. JAUBERT.

Détermination des principales matières colorantes dérivées du goudron de houille; Giuseppe TEYXEIRA (*Boll. Chim. Farm.*, t. 36, p. 513; 4.9.97). — Compilation contenant les dénominations commerciales et scientifiques, les formules empiriques et de constitution ainsi que les propriétés physiques et chimiques des principales matières colorantes artificielles. G.-F. JAUBERT.

Isomérisie des produits d'oxydation des hydrazones; Gaetano MINUNNI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 215; suite de Minunni et Rapp (*Rendicopti dei Lincei*, 1896, t. 4, p. 199). — L'auteur a montré, que par oxydation de la benzalphénylhydrazone, il se forme deux produits isomères pouvant être transformés l'un dans l'autre par la seule influence de la chaleur. — Dans le présent travail, l'auteur a étendu ses recherches à d'autres hydrazones et a rencontré le même phénomène dans les produits d'oxydation des hydrazones des aldéhydes suivants: m.-nitrobenzaldéhyde, aldéhyde anisique, aldéhyde cuminique, furfurol, etc., — L'oxydation a été obtenue au moyen du nitrite d'amyle et, dans tous les cas, on obtient deux produits, l'un nommé *hydrotétrazone*, l'autre dérivé *déhydro*. — Toutes les hydrotétrazones sont transformées par l'action de la chaleur dans leurs isomères déhydro. Les hydrotétrazones du m.-nitrobenzaldéhyde et de l'aldéhyde cuminique

donnent même lieu à la formation d'un troisième isomère. L'auteur admet jusqu'à nouvel ordre la formule suivante pour les hydrotétrazones :



Mais cette formule n'est pas encore démontrée d'une manière définitive. Il attendra aussi ce moment pour proposer un projet de nomenclature de ces nouveaux dérivés. En attendant, l'auteur dénomme : 1° *hydrotétrazone* le produit d'oxydation le moins soluble et qui s'isomérisé sous l'action de la chaleur; 2° *déhydrotétrazone*, le 1^{er} produit d'isomérisation; 3° *isodéhydrotétrazone*, le 2° produit d'isomérisation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Si l'on fait agir sur de la m.-nitrobenzalphénylhydrazone, une solution étherée de nitrite d'amyle à l'ébullition, on obtient deux corps : 1° La di.-m.-nitrobenzaldiphénylhydrotétrazone $\text{C}^{26}\text{H}^{20}\text{Az}^6\text{O}^4$, aiguilles jaunes F. 148° se dissolvant en bleu dans H^2SO^4 ; 2° la déhydro-m.-nitrobenzalphénylhydrazone $\text{C}^{26}\text{H}^{20}\text{Az}^6\text{O}^4$, poudre crist. jaune. F. 193-194°. Se dissout aussi en bleu dans H^2SO^4 . Si l'on chauffe la tétrazone à 154°, elle se transforme en un nouvel isomère : l'isodéhydro-m.-nitrobenzalphénylhydrazone, poudre crist. F. 244-245° ne donnant plus la col. bleue avec H^2SO^4 .

Avec l'ansalphénylhydrazone on obtient des produits analogues :

1° *Dianisaldiphénylhydrotétrazone* (syn.: *Di-p.-méthoxybenzaldiphénylhydrotétrazone* : $\text{CH}^3\text{O-C}^6\text{H}^4\text{-CH}=\text{Az-Az-C}^6\text{H}^5$ — Crist. F. 152°;

2° *Déhydroansalphénylhydrazone* $\text{C}^{26}\text{H}^{26}\text{Az}^4\text{O}^2$. — Crist. nacrés F. 190°.

Avec l'ayldéhyde cuminique :

1° *Dicuminaldiphénylhydrotétrazone* $\text{C}^{32}\text{H}^{34}\text{Az}^4$. — Crist. jaunes F. 156°;

2° *Déhydrocuminalphénylhydrazone*. — Poudre jaune F. 151°;

3° *Isodéhydrocuminalphénylhydrazone* $\text{C}^{32}\text{H}^{34}\text{Az}^4$. — Poudre blanche F. 215-219°.

Avec le furfurole :

1° *Difurfuroldiphénylhydrotétrazone* $\text{C}^{22}\text{H}^{18}\text{Az}^4\text{O}^2$. — Poudre jaune F. 135-136°;

2° *Déhydrofurfuroldiphénylhydrazone*. — Aiguilles blanches F. 155-156,5.

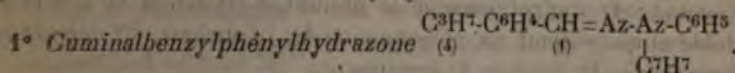
G. F. JAUBERT.

Sur quelques dérivés de l' α -benzylphénylhydrazine; Gaetano MINUNNI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 235; 30.9.97). — La

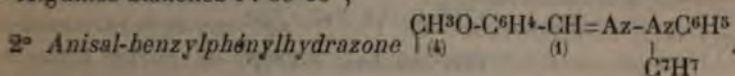
benzylphénylhydrazine $\text{C}^6\text{H}_5\text{-Az-AzH}^2$
 $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH}^2$ a été employée sous forme

d'acétate obtenu en dissolvant dans l'alcool du chlorhydrate d' α -benzylphénylhydrazine et neutralisant l'ac. minéral par la quantité théorique d'acétate de soude. — NaCl se dépose et on le sépare par filtration.

L' α -benzylphénylhydrazine se combine aux aldéhydes comme les hydrazines ordinaires. L'auteur a préparé les dérivés suivants :

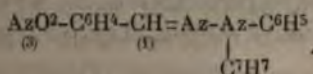


— Aiguilles blanches F. 89-90°;

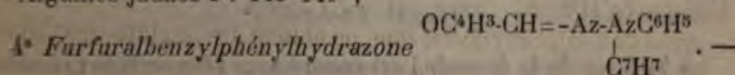


— Aiguilles jaunâtres F. 135-136°;

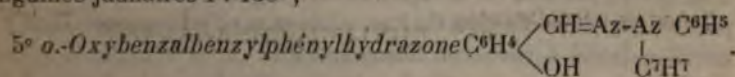
3° m.-Nitrobenzalbenzylphénylhydrazone :



— Aiguilles jaunes F. 140-141°;



Aiguilles jaunâtres F. 138°;



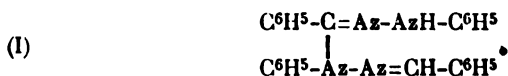
— Aiguilles blanches F. 117,5°, donnent par ébullition avec l'anhydride acétique le dérivé acétylé suivant $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH=Az-Az-C}^6\text{H}_5 \\ \text{O.CO.CH}_3 \quad \text{C}^7\text{H}_7 \end{cases}$
 aiguilles blanches F. 141,5-142°.

Le benzonitrile reste sans action sur l' α -benzylphénylhydrazine, on ne peut donc pas préparer d'hydrazidines d'après la méthode d'Engelhardt.

L' α -benzylphénylhydrazine chauffée avec de l'urée à 170° ne donne pas de semicarbazide. — Dans cette réaction il se forme au contraire une combinaison privée d'oxygène répondant à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{Az}^4$. — Aiguilles F. 108-109° dont l'auteur étudie la constitution.

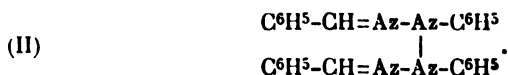
G. F. JAUBERT.

Constitution de la déhydrobenzalphénylhydrazone et sa transformation en dibenzaldiphénylhydrotétrazone ; Gaetano MINUNNI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 244 ; 30.9.97). — En faisant agir le chlorure de benzoyle sur la déhydrobenzalphénylhydrazone, à la temp. de 95-97° il se forme un dérivé benzoylé fusible à 173° et qui par des crist. répétées dans l'alcool se transforme en une combinaison isomère F. 186°. Ces deux dérivés différents, possèdent tous deux la formule $C^{26}H^{21}Az^4(CO.C^6H^5)$ et par l'action des saponifiants donnent tous deux de l'ac. benzoïque et la même déhydrobenzalphénylhydrazone. — L'auteur en conclut que l'on se trouve en présence d'un dérivé monobenzoylé et que l'hydrazone ne contient qu'un groupe imide. Il attribue à la déhydrobenzalphénylhydrazone la formule :



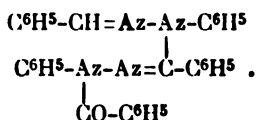
Cette considération est appuyée par l'existence d'un dérivé monoacétylé analogue.

La *dibenzaldiphénylhydrotétrazone* ne contient pas de groupe imide, ne donne ni dérivé acétylé, ni dérivé benzoylé et répondrait à la constitution :



La justesse de la formule I est encore appuyée par la préparation d'un dérivé nitrosé. Ce dérivé nitrosé n'a pas été obtenu à l'état de pureté, car dans l'action de l'ac. nitreux sur l'hydrozone (I), il y a transformation partielle en tétrazone (II).

Comme nous l'avons dit le chlorure de benzoyle donne à la temp. de 92-95° un dérivé benzoylé :

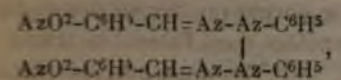


Il crist. dans C^6H^6 avec une demi mol. de benzène de crist. — Il est fusible à 173° et par des crist. répétées il se transforme en une comb. F. 187-188°.

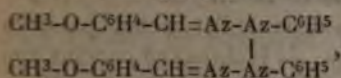
Par saponification avec KOH alcoolique, on obtient la déhydrobenzalphénylhydrazone. — Le dérivé acétylé se présente sous forme de crist. prism. F. 124-125°.

La tétrazone chauffée à 130° avec de l'anhydride acétique ne donne aucune réaction.

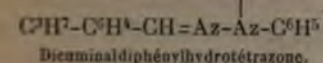
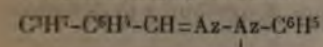
L'auteur a étudié encore tout une série de dérivés pour lesquels il donne les formules de constitution suivantes :



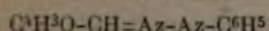
Di-m.-nitrobenzaldiphénylhydrotétrazone.



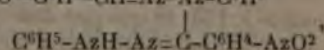
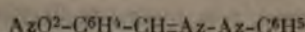
Dianisaldiphénylhydrotétrazone.



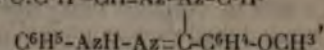
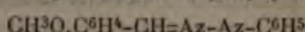
Dicuminaldiphénylhydrotétrazone.



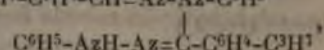
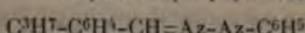
Difurfalsaldiphénylhydrotétrazone.



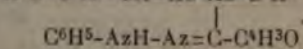
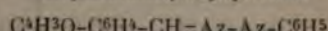
Déhydro-m.-nitrobenzalphénylhydrazone



Déhydroanisalphénylhydrazone.

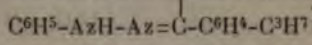
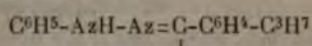
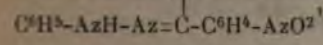
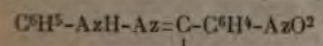


Déhydrocuminalphénylhydrazone.



Déhydroaofurfuralphénylhydrazone.

L'auteur propose l'une des deux formules suivantes pour le troisième isomère que l'on obtient avec la m.-nitrobenzalphénylhydrazone et la cuminalphénylhydrazone :



L'auteur poursuit ses recherches.

G. F. JAUBERT.

Condensation des isoxazolones avec les aldéhydes et les cétones; H. SCHIFF et M. BETTI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 206). — A déjà paru dans les *Berichte d. D. ch. G.* G. F. JAUBERT.

Sur la méthyldioxytriazine; Adriano OSTROGOVICH (*L'Orosi*, t. 20, p. 217; 7.97). — L'auteur a montré antérieurement (*Gazz. chim. ital.*, t. 25, II, p. 442) la formation de la méthyldioxytriazine par l'action de l'urée sur l'acétyluréthane. Il se forme en outre, dans cette réaction, de l'acétylurée et de l'acétylbiuret. — On sépare la triazine et l'acétylbiuret de l'urée en les transformant en dérivés sodiques qui sont peu solubles dans l'alcool bouillant, tandis que l'urée est très soluble. — L'auteur a trouvé, en outre, que la méthyltrioxazine prend aussi naissance par l'action de l'acétylurée sur l'uréthane à la temp. de 180-185°; il se forme aussi dans cette réaction de l'ac. cyanurique. — Cet essai ne confirme pas la

manière de voir de l'auteur qui admet que dans les deux cas, l'acétylbiuret serait le produit d'une première phase et que par perte d' H^2O il se transformerait en triazine. — L'acétylbiuret donne, avec une sol. alc. de KOH, le dérivé suivant :

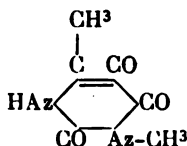


— L'auteur a préparé la comb. sodique analogue



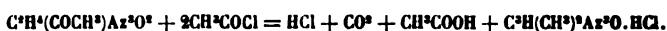
— Si l'on emploie l'éthylate de Na, on obtient un produit d'addition $CH^3-COAzH-CO-AzH^2.C^2H^5ONa$ qui crist. en petites aiguilles.

Le sel d'Ag de la méthyldioxytriazine donne, avec CH^3I , le dérivé suivant :



en employant C^2H^5I , on obtient l'homologue éthylique.

Si l'on chauffe ces dérivés alcoylés avec KOH, il se dégage l'alcoylamine correspondante. L'auteur a essayé d'enlever 1 mol. d' H^2O à l'acétylbiuret en chauffant ce dernier avec du chlorure d'acétyle, mais dans aucun cas il n'a obtenu la méthyldioxytriazine; la réaction a toujours eu lieu suivant l'équation :

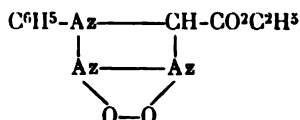


c'est-à-dire avec formation du chlorhydrate de diméthoxytriazine.

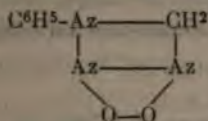
— On peut séparer cette base en neutralisant avec CO^2Na^2 — Crist. prismatiques F.260. — Le chloroplatinate et différents sels ont été étudiés.

G.-P. JAUBERT.

Combinaisons renfermant une nouvelle chaîne; Z. JOVITSCHITSCH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2426; 8.11.97). — En traitant le dérivé anilidé de l'éther oximidoacétique par l'acide nitreux, l'auteur a obtenu un corps très stable, qui ne donne pas d'hydroxylamine par action des acides et qui ne fournit pas la réaction de Liebermann; en conséquence, il lui attribue la constitution suivante :

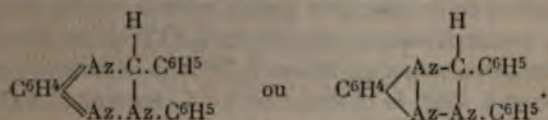


Le dérivé anilidé de l'oximidoacétate d'éthyle s'obtient en mélangeant molécules égales d'éther chloroximidoacétique et d'aniline; il répond à la formule $C^6H^5-AzH-C(Az-OH)-CO^2-C^2H^5$. Prismes f. 109°. — Traité par l'acide nitreux, il fournit le nouveau dérivé : bouppes orangées, f. 169° en brunissant; les alcalis le colorent en violet et, à chaud, le saponifient avec élimination de CO^2 . On obtient ainsi le dérivé



(ou plutôt son sel dibasique rouge). Ce dérivé crist. en aig. jaunes renfermant $1.H^2O$, se colore en rouge à 190° et se décompose à 206°. Ses sels sont décomposés, même par CO^2 . E. BLAISE.

Sur quelques triazines dérivées de la chrysoïdine et de l'o.-amidoazotoluène; E. NOELTING et P. WEGELIN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2595; 22.11.97). — Goldschmidt et Rosell ont montré que la benzaldéhyde réagit avec les composés o.-amidoazoïques de telle manière qu'outre la condensation, il y a transposition, en sorte que l'on obtient une substance d'une des formules



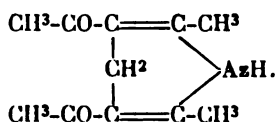
Il a paru intéressant aux auteurs d'essayer cette réaction avec des composés azoïques diamidés, de manière à diazoter ensuite le groupe amido qui ne serait pas entré en réaction et à utiliser ces combinaisons pour la préparation de matières colorantes azoïques. Il résulte des recherches faites dans cette direction qu'en chauffant la chrysoïdine avec l'aldéhyde benzoïque en solution alcoolique en présence de HCl, il se forme une triazine qui se laisse diazoter. Par sulfonation, on obtient des sulfoconjugués dont les sels alcalins possèdent un goût sucré rappelant celui de la saccharine. Par condensation des trois sulfochrysoïdines contenant le groupe sulfo dans le noyau de l'aniline, on obtient également des sucres. Lorsque le groupe sulfo est placé en méta dans le noyau de l'aldéhyde, la triazine n'est pas sucrée.

Ces dérivés sulfonés, donnent par diazotation et copulation avec les phénols des colorants azoïques qui se distinguent par leur solidité.

Les auteurs ont aussi fait réagir les trois nitrobenzaldéhydes sur la chrysoïdine et ils ont obtenu des composés qui, par réduction, fournissent des diamines dont dérivent des colorants azoïques teignant directement le coton. Ils ont encore condensé, avec l'o.-amidoazotoluène, les trois nitrobenzaldéhydes ainsi que la m.-oxybenzaldéhyde et la m.-sulfobenzaldéhyde; enfin, ils ont observé que l'anhydride phtalique ne forme pas de triazine avec l'o.-amidoazotoluène, mais simplement un dérivé acidylé.

F. REVERDIN.

Sur la diacétyllutidine; M. SCHOLTZ (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2295; 25.10.97). — Par condensation de l'acétylacétone avec la formaldéhyde, en présence d'une trace de pipéridine, on obtient la méthylènediacétylacétone $[(CH^3-CO)^2=CH]^2CH^3$. En saturant ce corps d' AzH^3 , on obtient des aig. étoilées jaunes, f. 198°, qui constituent la dihydrodiacétyllutidine



En oxydant cette base par l'acide nitreux en liqueur alc., on obtient la diacétyllutidine. Son nitrate f. 117° en se décomposant; la base elle-même crist. en tables f. 72°. Le chloroplatinate crist. avec $2H^2O$ et f. 179°; le chloraurate crist. en aig. f. 167°. — La diphenylhydrazone est liquide, mais son azotate est crist., f. 232°. Le nitrate de la monohydrazone crist. en aig. jaunes f. 180°.

E. BLAISE.

Sur les produits non azotés de la décomposition de la morphine; E. VONGERICHTEN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2439; 8.11.97). — L'auteur a trouvé un nouveau procédé de préparation du méthylbromomorphinol; il chauffe l'iodométhylate de bromométhylmorphinéthine avec de la lessive de soude; le rendement atteint environ 10 0/0; ce corps crist. en aig. f. 123°. Sa solution sulfurique prend à chaud une fluorescence bleue. — Oxydé par CrO^3 acétique, le bromométhylmorphinol ne fournit pas de dérivé de la phénanthrènequinone; il donne un corps cristallisant en aig. brunes. sol. seulement dans le nitrobenzène et la quinoléine et dont la sol. sulfurique se colore à chaud en vert, puis en bleu et enfin en violet. Ce corps répond à la formule $C^{15}H^9BrO^3$, f. $>315^\circ$. — Il se forme cependant dans l'oxydation une très petite quantité d'une quinone

qui se combine à l'o.-toluylènediamine avec production d'un corps qui possède les propriétés des phénanthrazines (solubles en bleu dans SO^4H^2).

Le bromométhylmorphinol, chauffé avec HI en présence d'acide acétique, fournit le morphinol $\text{C}^{14}\text{H}^{17}\text{O}.\text{OH}$. Ce corps est sol. dans les alcalis et la solution possède une fluorescence bleue. Il crist. en aig. f. 135° et fournit un dérivé acétylé f. $133-134^\circ$.

Le morphinol ne possède pas de fonction cétonique, car il est sans action sur l'hydroxylamine et la phénylhydrazine.

E. BLAISE.

Sur la transformation isomérique de la dihydrocarvone en carvénone et sur la production du tétrahydrocarvéol ; J. KONDAKOF et Th. GORBUNOV (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 302 ; 1897, fasc. 5). — Dans le but d'étudier la structure des dérivés halogénés que fournit le carvométhol secondaire, les auteurs ont cherché un moyen avantageux de préparation de ce corps. Le point de départ est la dihydrocarvone Δ^{8-9} , qu'on obtient par réduction de la carvone, selon le procédé de Wallach. Cette dihydrocarvone (Eb. $221-222^\circ$) est dissoute dans cinq fois son poids d'éther de pétrole, et dans la sol. refroidie à -20° , on fait passer un courant de HBr pur et sec ; après avoir abandonné vingt-quatre heures à l'obscurité, on évapore l'éther de pétrole et le résidu lavé à l'eau glacée est épuisé par l'éther ordinaire ; ce dissolvant étant évaporé, on distille dans le vide (10^{mm}) ; la plus grande partie passe à $113-115^\circ$, c'est de la carvénone (Eb. $232-233^\circ$ sous 758^{mm}) ; le reste traité par de la poudre de zinc dans une sol. alc., se transforme encore en carvénone pure. Ainsi, dans les conditions indiquées, HBr transforme la dihydrocarvone en carvénone, sans formation d'autres produits. La carvénone, abandonnée pendant huit jours avec une sol. acétique de HBr, ne donne que très peu de produits bromés ; elle s'unit difficilement à HBr, et le produit de la combinaison semble être identique à ceux que l'on obtient avec la carvone et avec la dihydrocarvone, et il est probable que ce n'est pas réellement le dérivé bromé d'aucune de ces trois cétones, mais celui d'une cétone inconnue Δ^{4-8} .

La carvénone, réduite par la méthode de Wallach, fournit le carvométhol.

A. CORVISY.

Sur le pouvoir rotatoire des éthers du menthol ; A. TCHOU-
GAEF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 122, 2^e p. ; 1897, fasc. 5).
— L'auteur s'est proposé de rechercher l'effet produit sur le pou-

voir rotatoire d'un corps actif, par l'introduction dans la molécule de divers substituants inactifs. Il a d'abord étudié à ce point de vue les éthers de menthol avec les acides de la série grasse et avec les acides halogénés.

Les conclusions qui découlent du tableau de ses résultats sont : 1° la valeur de $(\alpha)_D$ est plus grande pour les éthers que pour le menthol lui-même, mais elle diminue à mesure que le poids moléc. de l'acide augmente ; elle est maximum pour l'éther formique ; 2° l'introduction de Br dans la moléc. de l'acide diminue $(\alpha)_D$ d'une quantité sensiblement constante (17°,64 pour l'éther acétique 17°,96 ; pour l'éther propionique, 18°,19 pour l'éther butyrique) ; 3° l'introduction de Cl a moins d'influence que celle de Br ; 4° le pouvoir rotatoire moléculaire $(M)_D$ devient constant à partir de l'éther acétique dans la série des acides gras non halogénés. — Les recherches se continuent.

A. CORVISY.

Sur l'harmine et l'harmaline ; O. FISCHER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2481 ; 8.11.97). — Les recherches antérieures sur les alcaloïdes des semences du *peganum harmala* ont montré que l'harmaline est une dihydroharmine ; toutes deux donnent par réduction le même corps : la tétrahydroharmine (dihydroharmaline) et, par oxydation, la même base $C^8H^8Az^2$: l'apoharmine. Toutes ces bases, contrairement à ce qui avait été avancé antérieurement, sont secondaires. L'harmine et l'harmaline sont inactives.

L'oxydation de l'harmaline fournit de l'harmine, et l'oxydant qui donne les meilleurs résultats est le permanganate de K,

Méthylharmine $C^{13}H^{11}(CH^3)Az^2O$. — S'obtient en traitant l'iodométhylate d'harmine par KOH. — Aig. f. 209°, fixe CO^2 . Sa sol. alc. possède une fluorescence verte. La sol. sulfurique se colore à chaud en rouge, puis en violet.

Diméthylharmine. — En traitant la méthylharmine par CH^3 , on obtient un iodométhylate crist. en aig. et qui, traité par AzO^3H , donne le nitrate de la base. La sol. aq. de ce sel possède une fluorescence bleue. Les sels doubles de Pt et Au sont bien cristallisés.

Acétylharmaline. On l'obtient en chauffant à 60° la base avec de l'anhydride acétique et CH^3CO^2Na . Aig. f. 204-205°. — La sol. alc., additionnée de HCl et chauffée, se colore en rouge, puis en vert.

Méthylharmaline. — Obtenue par action de $Ba(OH)^2$ sur l'iodométhylate d'harmaline, f. 162° avec décomposition. Les sels sont colorés en jaune. Cette base fournit un iodométhylate.

Dihydroharmaline. — L'hydrogénation est effectuée à chaud en

sol. dans l'alc. amylique et au moyen de Na. La base donne un dérivé acétylé, f. 239° dont la sol. alc. se colore en vert par addition de SO^2H^2 . Le dérivé benzoylé fond à 158-150° et possède la même réaction.

Acide harmique. — S'obtient en oxydant l'harmine de l'armaline par CrO^3 acétique. Cet acide possède deux carboxyles dont l'un est neutralisé par la fonction basique du corps. Chauffé avec la résorcine, il donne un produit fluorescent, mais il faut remarquer que les solutions sulfuriques de l'acide possèdent déjà une fluorescence bleu-violet.

Acide méthylharmique. — On l'obtient, soit en oxydant la méthylharmine, soit en méthylant l'acide harmique. Prismes solubles avec fluorescence bleue dans l'alc. aminoniacal. Noircit à 280°.

Acide éthylharmique. — Obtenu par éthylation de l'acide harmique au moyen de $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$ et décomposition par AzH^3 de l'iodhydrate formé. Aig. — Noircit à 280°.

Apoharmine. — Dérive de l'ac. harmique par élimination de 2CO^2 . Le picrate crist. en aig. f. 247°. Son chromate est également crist. Oxydée par AzO^2H , l'apoharmine donne un corps crist. en aig. f. 270° avec décomposition et répondant à la formule $\text{C}^8\text{H}^7(\text{AzO}^2)\text{Az}^2$.

Méthylapoharmine. — Aig. f. 77-78°. Les solutions éthérée et benzénique possèdent une fluorescence bleue. Le chloroplatinate crist. en prismes se décomposant à 200°.

E. BLAISE.

Sur la gelsoline; M. TORTELLI (*Annalidel. tab. de Ile Gabelle di Roma*, t. 3, p. 59; mai 97). — La gelsoline est une matière textile que l'on extrait des branches du mûrier (en italien « gelso ») au moyen du procédé de Pasqualis, en traitant ces dernières par une lessive alcaline. Cette matière textile peut être filée et tissée. L'auteur l'a étudiée avec les plus minutieux détails dans ce mémoire de plus de 50 pages, soit au point de vue de son emploi, soit au point de vue de ses réactions et propriétés caractéristiques (prop. microscopiques, microchimiques, physiques, chimiques, etc.) l'auteur a déterminé son coefficient d'absorption pour les acides, les alcalis et les matières colorantes, et arrive à la conclusion que la gelsoline est une excellente matière textile qui par ses propriétés se rapproche beaucoup du lin et du coton. G.-F. JAUBERT.

Constitution des différentes sortes de farine usitées en Italie; G. FABRIS et O. SEVERINI (*Annali delle Gabelle-Roma*, t. 3, p. 27; mai 1897). — Dans ce long travail de plus de 30 pages, les auteurs

ont étudié diverses sortes de farine au moyen des méthodes analytiques usuelles. Une farine est d'autant plus fine qu'elle est plus riche en amidon et plus pauvre en produits ligneux (lignose) et en cendres et que la glutine que l'on peut en isoler est de meilleure qualité. La méthode la plus simple pour déterminer la valeur marchande d'une farine et par cela sa finesse est d'après les auteurs une simple détermination des cendres. Les auteurs ont examiné un grand nombre de farines italiennes et arrivent au classement suivant :

	Cendres en 0/0.
1 ^{re} Farines fines (1 ^{re} qualité)....	jusqu'à 0.6
2 ^o Farines demi-fines (2 ^e qualité).....	0.6-1.0
3 ^o Farines ordinaires.....	plus de 1.0

G. F. JAUBERT.

Composition des lichens ; O. HESSE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1963; 27.9.97). — *Acide dipulvique*. — Aig. rouges f. 211°. Se distingue de la calycine en ce que, par ébull. avec l'alc., il se transforme en ac. éthylpulvique.

Atranorine. — Par ébullition en chauffage en tubes scellés, à 150°, avec de l'alcool, elle fournit de l'éther hématomnique et, en outre, de la physcianine.



Capérine et capéridine. — Se trouve dans le *parmelia caperata*.

Ac. caprarique (*parmelia caperata*). — Aig. brunit à 240° et noircit à 260° sans fondre. Très amer. $FeCl^3$ colore sa sol. alc. en rouge pourpre. Il répond à la formule $C^{24}H^{20}O^{12}$. C'est un acide bibasique que l'anhydride acétique transforme en ac. anhydrocaprarique $C^{24}H^{18}O^{11}$.

Ac. physodique (*parmelia physodes*). — Aig. blanches. $FeCl^3$ colore sa sol. alc. en bleu vert, f. 190-192° avec décomposition. Chauffé avec de l'eau de baryte, il perd CO^2 . Sa formule est la suivante : $C^{20}H^{22}O^8$.

Gératophylline. — Elle est identique à l'acide atrarique et à la physcianine ; ces corps ne sont autre chose que le bétocrinolcarbonate de méthyle.

Néphromine (*nephromium lusitanicum*). — Aig. ocreuses, f. 105°. Soluble en rouge dans la potasse. Il existe entre elle et la physcion la même relation qu'entre l'émidine et l'acide chrysophanique.

E. BLAISE.

Matière azolée extraite des germes du ricin; E. SCHULZE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2117; 25.10.97). — On épuise les germes séchés et pulvérisés par l'alcool à 95° bouillant. On distille, évapore, reprend par l'eau, précipite par le tannin et l'acétate de plomb, filtre et élimine Pb au moyen de H_2S . Après filtration et évaporation, on obtient un résidu qu'on fait cristalliser dans l'eau après décoloration au noir animal. L'auteur donne à ce corps le nom de ricidine. — Prismes incolores, f. 193°, correspond à la formule $C^{12}H^{13}Az^2O$. — $(AzO^3)^2Hg$, $HgCl^2$ et AzO^3Ag ne donnent pas de ppté avec la sol. aq. En liqueur chlorhydrique, l'acide phosphotungstomique fournit un ppté. — La ricidine ne subit pas de décomposition par ébull. avec HCl; évaporé avec AzO^3H , elle donne un résidu que AzH^3 colore en rouge violet. La convicine possède cette réaction, mais diffère cependant de la ricidine. — Lorsqu'on traite la ricidine par le mélange chromique, il se produit $CAzH$; la dissolution de la base dans les alcalis s'effectue à l'ébull. et sans dégagement de AzH^3 . — Les cotylédons renferment 3,5 0/0 de ricidine, et la partie hypoctylée, un peu plus de 1 0/0. E. BLAISE.

Sur quelques propriétés d'une des albumines des œufs de pigeon; A. PANORMOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 398, 1897, fas. 6). — Le blanc d'œufs fraîchement pondus est neutralisé et additionné de son volume d'une sol. conc. de $SO^4(AzH^4)^2$; après filtration on abandonne à l'évaporation lente; le dépôt qui se forme est redissous dans la sol. de $SO^4(AzH^4)^2$; la liqueur abandonnée de nouveau à l'évaporation donne d'abord un dépôt un peu rosé, puis blanc pur; on sépare par le filtre, c'est la première portion; au bout de quelques semaines, nouveau dépôt un peu jaunâtre, deuxième portion. Ces deux portions furent soumises à des dissolutions et des précipitations répétées, et, grâce à des précautions minutieuses, la seconde a cristallisé sous forme d'aiguilles longues et fines. Les deux albumines ainsi obtenus sont nettement différentes; l'une d'elles, celle qui cristallise, a été étudiée. Elle se dissout dans une sol. de $SO^4(AzH^4)^2$ à 27 0/0 (ce que ne fait pas l'autre); la sol. dialysée par l'eau donne les réactions d'Adamkiewicz et de Millon; elle est précipitée par l'alcool et le ppté est insol. dans l'eau bouillante. Cette albumine s'unit aux acides; l'auteur a étudié ses combinaisons avec HCl et HBr. Le chlorhydrate a un p. rot (α)_D = -40°,3; il est précipité de ses sol. par un mélange d'alcool et d'éther; l'analyse a été faite sur un ppté ainsi obtenu, lavé à l'alcool, puis desséché à 100° dans un courant de H. Quand la solution est maintenue quelque temps à 100°, le p. rot.

augmente, la liqueur prend une teinte rosée et la composition varie sensiblement, la proportion de C augmente, celle de O diminue, ce que l'auteur explique par une déshydratation de la molécule. — Il résulte de ce travail que l'une des albumines de l'œuf de pigeon est bien caractérisée par son p. rot., par la composition de ses combinaisons acides, leur p. de rot., l'action de la chaleur sur les sol. acides, et que cette albumine est nettement distincte de celle de l'œuf de poule.

A. CORVISY.

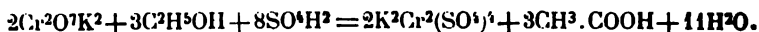
Sur la formation du pétrole et la polymérisation des carbures C. ENGLER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2358; 25.10.97). — La théorie et les résultats expérimentaux conduisent l'auteur aux conclusions suivantes: la destruction de la matière animale par putréfaction aurait provoqué la disparition des principes azotés et les corps gras, plus résistants, auraient, sous l'influence de la chaleur et de la pression, donné naissance au proto-pétrole, mélange de carbures saturés ou non à éb. < 300°. Les carbures non saturés se seraient ensuite condensés avec formation de carbures plus denses et à point d'ébull. plus élevé.

E. BLAISE.

Formation des oléfines, des naphthènes et des carbures benzéniques par distillation des corps sous pression; C. ENGELER et Th. LEHMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2365; 25.10.97). — Les auteurs ont constaté que la destruction des matières grasses dans les conditions indiquées, donne naissance à des oléfines, à des naphthènes et à des carbures benzéniques; les portions correspondant à ces trois classes ont été isolées par des méthodes connues.

E. BLAISE.

Dosage volumétrique de l'alcool éthylique et de l'acétate d'éthyle; V. KOURILOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 367; 1897, fasc. 5). — Quand on oxyde l'alcool ou l'acétate d'éthyle par une sol. à 1 0/0 de $\text{Cr}^{2+}\text{O}^{7-}\text{K}^+$ dans SO_4H^2 étendu, la transformation presque complète de l'alcool en ac. acétique se fait suivant la réaction:



On chauffe le mélange en vase clos au b.-m. Titrant $\text{Cr}^{2+}\text{O}^{7-}\text{K}^+$ par la méthode iodométrique avant et après l'opération, on peut calculer avec une exactitude suffisante la quantité d'alcool ou d'acétate d'éthyle; pour ce dernier, la méthode donne des résultats meilleurs que la saponification.

A. CORVISY.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur la dissociation électrolytique ; H. LEY (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2192; 25.10.97). — L'auteur a étudié la dissociation électrolytique d'un certain nombre de sels métalliques capables de former des sels basiques.

Pour apprécier le degré d'hydrolyse qui se produit dans leur sol. à la température de 100°, il s'est servi de la méthode de M. Trevor (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 10, p. 321), consistant à mesurer l'inversion d'une certaine quantité de saccharose ajoutée à la liq. par comparaison avec celle qu'opère une sol. d'HCl de concentration connue. Connaissant la constante k d'inversion, si v est le nombre de litres dans lesquels est dissous 1 gramme-équivalent de sel, la teneur pour cent p d'acide libre formé par l'hydrolyse s'exprime par

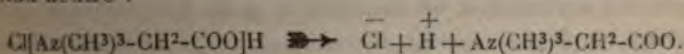
$$p = \frac{k \cdot 100 v}{17.92}.$$

Les mesures ont porté sur le chlorure d'aluminium, le sulfate d'aluminium, le chlorure de plomb, le chlorure cuivrique, le sulfate de zinc. On a aussi fait des déterminations du degré d'hydrolyse du chlorure mercurique, mais comme ce sel est réduit par le saccharose, on s'est servi d'une autre méthode, celle de la mesure des conductibilités électriques.

L'auteur a encore commencé à étudier l'influence qu'exerce l'addition des sels neutres, tels que les chlorures alcalins, sur la dissociation électrolytique des sels métalliques.

L. BOURGEOIS.

Sur l'énergie de certaines bases à fonctions mixtes ; G. CARRARA et U. ROSSI (*Rendiconti dei Lincei*, t. 2, p. 152; 5.9.97). — Les auteurs ont cherché à démontrer, au moyen de méthodes physico-chimiques, si, dans les acides aminés, une partie de la fonction acide sert à saturer une partie de la fonction basique. Les auteurs ont expérimenté sur le glycocole, la taurine, la bétaine, etc. Si l'on emploie par exemple le chlorhydrate de bétaine en dissolution dans H²O, il doit se séparer des ions de Cl et des ions d'H, tandis que le reste de la molécule doit former un résidu neutre :



SOC. CHIM., 3^e SÉR., T. XX, 1898. — Trav. étrang.

8

D'une manière analogue, si l'on admet qu'en solution aqueuse il se forme un hydrate, il doit se séparer des ions OH et des ions H, laissant comme résidu l'anhydride neutre. Les auteurs étudient la conductibilité électrique des bases et de leurs sels chlorhydriques, ainsi que l'action saponifiante des sels sur les éthers de ces mêmes aminoacides.

G. F. JAUBERT.

Quelques lois concernant le volume moléculaire de quelques liquides ; R. NASINI (*Rendiconti dei Lincei*, t. 2, p. 175; 5.9.97). — L'auteur examine les travaux de J. Traube et les soumet à sa critique.

G. F. JAUBERT.

Sur le point de congélation réel et apparent des solutions salines ; M. WILDERMANN (*Phil. Mag.*, t. 44, p. 459-486; 1.12.97). — Dans les expériences de congélation, la température à laquelle le thermomètre reste stationnaire n'est pas la température réelle d'équilibre entre la glace et la dissolution, c'est-à-dire celle qui est seule intéressante à connaître. Il suffit, pour que le thermomètre reste stationnaire, que la somme algébrique des quantités de chaleur arrivant au thermomètre soit nulle.

Les quantités de chaleur simultanément en jeu sont :

1° La quantité de chaleur créée par l'agitation mécanique du liquide, soit K ;

2° La quantité de chaleur cédée par le milieu ambiant au calorimètre qui est proportionnelle à la surface de celui-ci et à l'écart des températures, soit $K'(t-t_0)$;

3° La quantité de chaleur qui est fournie par la fusion de la glace, laquelle est proportionnelle à la quantité de glace en suspension dans le liquide et à l'écart entre la température actuelle t et la température d'équilibre T . La quantité de glace est proportionnelle à l'écart entre la température t_1 à laquelle le liquide devrait être refroidi pour être en équilibre, avec la quantité actuelle de glace et la température d'équilibre cherchée, correspondant à une quantité nulle de glace, soit $K''(t_1-T)(t-T)$.

Le thermomètre reste stationnaire quand

$$K + K'(t - t_0) + K''(t_1 - T)(t - T) = 0.$$

L'auteur donne des déterminations expérimentales de ces divers coefficients, dont la connaissance est indispensable pour apprécier le degré de précision des mesures de cette nature. Les écarts des résultats obtenus par divers expérimentateurs tiennent à ce que ces constantes varient avec les dispositions et les dimensions des calorimètres employés.

LE CHATELIER.

La cause de la pression osmotique et de la simplicité des lois des solutions étendues; W. SUTHERLAND (*Phil. Mag.*, t. 44, p. 493-498; 1.12.97). — Extension aux liquides de la théorie cinétique des gaz en admettant que la paroi semi-perméable se comporte comme les mailles d'un filet capable de laisser passer les molécules d'eau, mais arrêtant et faisant rebondir les molécules des corps dissous.

LE CHATELIER.

Constitution des composés inorganiques (VII); Alfred WERNER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 15, p. 1-41). — *Poids moléculaires des sels inorganiques.* — Ce mémoire est consacré à la détermination de la grandeur moléculaire d'un grand nombre de sels par la méthode tonométrique de Raoult (retard du point d'ébullition des dissolutions). L'auteur montre que les substances organiques azotées et sulfurées constituent d'excellents dissolvants des sels métalliques anhydres. Les principaux dissolvants employés sont : la pyridine, la pipéridine, la paratoluidine, l'aniline, le benzonitrile, le sulfure de méthyle, le sulfure d'éthyle. Il fait voir que la dissolution d'un sel métallique dans ces liquides est toujours accompagnée de la formation d'un produit d'addition du sel et du dissolvant analogue aux sels hydratés. C'est ainsi qu'il a isolé, pour la pipéridine, les combinaisons : $\text{AgCl} + 2\text{Pip}$, $\text{AgBr} + 2\text{Pip}$, $\text{AgI} + 1\text{Pip}$, $\text{AgAzO}_3 + 5\text{Pip}$, $\text{CuSO}_4 + 3\text{Pip}$, $\text{CdCl}_2 + 2\text{Pip}$, $\text{ZnCl}_2 + 2\text{Pip}$, etc.; $\text{CuCl}_2 + \text{S}(\text{CH}_3)_2$, $\text{HgI}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$, etc. Voici les principaux résultats trouvés :

Grandeur moléculaire.	Dissolvants employés.
ZnCl_2	Pipéridine, pyridine, sulfure de méthyle.
ZnBr_2	Pyridine.
ZnI_2	Sulfure de méthyle.
CdI_2	Pipéridine, pyridine, sulfure de méthyle et d'éthyle.
CdBr_2	Pipéridine.
HgCl_2	Sulfure de méthyle et d'éthyle, benzonitrile.
HgBr_2	Sulfure d'éthyle.
HgI_2	Sulfure de méthyle et d'éthyle, benzonitrile.
AlCl_3	Pyridine.
FeCl_3	Pyridine.
FeCl_2	Pyridine.
CoCl_2	Pipéridine, pyridine.
CoBr_2	Pyridine.
SnCl_2	Pyridine, sulfure d'éthyle.
SnBr_2	Pyridine, sulfure d'éthyle.
$\text{Pb}(\text{AzO}_3)_2$	Pyridine.
CuCl_2	Pyridine, sulfure de méthyle.

Tous ces sels se sont montrés monomoléculaires dans les divers dissolvants essayés. Il n'en est pas de même des sels haloïdes cuivreux et argentiques qui sont plus ou moins polymérisés. Le cyanure cuivreux est bimoléculaire (Cu^2Cy^2) (pyrid.), le bromure est monomoléculaire dans la pyrid. et le sulf. de méth., bimoléculaire dans le sulf. d'éthyle. Le chlorure, dans les mêmes dissolvants, paraît renfermer un mélange de molécules simples et de molécules doubles.

Dans la pipéridine, l'iodeure d'argent est bimoléculaire (AgI^2); le chlorure et le bromure atteignent un degré de polymérisation plus élevé et la dissolution paraît renfermer un mélange de molécules doubles et de molécules triples.

A. RECOURA.

Sur le recuit séculaire de l'acier trempé; C. BARUS (*Phil. Mag.*, t. 44, p. 486-493; 1.12.97). — L'acier trempé est dans un état chimique instable, état caractérisé par une dureté spéciale, une résistance électrique environ triple de sa résistance normale, un pouvoir thermoélectrique, une densité, un pouvoir coercitif particuliers. Par le recuit, il revient d'autant plus rapidement et d'autant plus complètement à son état stable que la température a été plus élevée et son action plus prolongée.

L'auteur s'est proposé de rechercher si à la température ordinaire, au bout d'un temps très long, l'acier trempé éprouvait un recuit spontané appréciable. L'état du métal a été caractérisé par sa résistance électrique qui se prête à des mesures très précises.

Au bout de 15 ans, la résistance électrique a diminué de 14 0/0 de sa valeur primitive. Ce changement obtenu en 180 mois à la température ordinaire serait obtenu en 180 minutes à la température de 66°.

LE CHATELIER.

Sur les combinaisons doubles formées par les sels haloïdes du mercure; Theodor HART (*Zeit. anorg. Chim.*, t. 14, p. 323-353). — L'auteur a préparé les sels doubles $\text{HgCl}^2.2\text{KBr}$ et $\text{HgBr}^2.2\text{KCl}$. Il fait voir que ces deux sels sont identiques et que tout le mercure y est à l'état de bromure. Il en est de même des deux sels $\text{HgCl}^2.2\text{KCy}$ et $\text{HgCy}^2.2\text{KCl}$ dans lesquels le mercure est uniquement à l'état de cyanure, et des sels $\text{HgBr}^2.2\text{KCy}$ et $\text{HgCy}^2.2\text{KBr}$ qui renferment tous les deux uniquement du cyanure de mercure associé à du bromure de potassium.

L'auteur est arrivé à des résultats analogues en opposant les iodures aux chlorures, bromures et cyanures.

Il a constaté que, dans tous les cas, des deux réactions inverses c'est celle qui dégage de la chaleur qui se produit.

A. RECOURA.

Production artificielle de cinabre; G. A. IPPEN (*Tscherniak's min. Mitth.*, t. 14, p. 114; *Z. f. Kr.*, t. 27, p. 110; 1896). — Par digestion de cinabre naturel pulvérisé avec une sol. de Na_2S à 80° pendant un mois, on obtient de petits crist. de cinabre de nouvelle formation. De même, HgS précipité crist. par contact prolongé à 45° avec la même solution. Formes observées pb^1a^2 ; pa^3 ; $pa^1e^2a^3$.

L. BOURGEOIS.

Sur les arsénomolybdates sulfurés; WEINDLAND et SOMMER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 15, p. 42-65). — Pufahl, Gibbs, Friedheim ont décrit des arsénomolybdates. L'auteur s'est proposé de préparer des sels analogues dans lesquels l'oxygène de l'acide arsénique et de l'acide molybdique est remplacé totalement ou partiellement par du soufre. Il obtient les premiers par l'action du trisulfure de molybdène sur les sulfarsénates ou inversement par l'action du pentasulfure d'arsenic sur les sulfomolybdates. Il obtient les seconds par l'action du trisulfure de molybdène sur les sulfoarsénates ou inversement par l'action du pentasulfure d'arsenic sur les sulfoxymolybdates.

1° $\text{As}_2\text{S}_5 \cdot 2\text{MoS}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, vraisemblablement pyrosulfarsénosulfomolybdate de sodium $\text{As}_2\text{S}_7(\text{MoS}_3)_2\text{Na}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. — On dissout 2 mol. de trisulfure de molybdène dans une dissolution de 1 mol. de sulfarséniate de sodium. On concentre, cristaux rouges foncés; prismes hexagonaux, très solubles dans l'eau; dissolution rouge. On obtient le même composé en procédant de la façon inverse, dans une dissolution de 2 mol. de sulfomolybdate de sodium, on introduit une mol. de pentasulfure d'arsenic. On chauffe, filtre et fait cristalliser.

2° $\text{As}_2\text{S}_5 \cdot 2\text{MoS}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{S} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. — Mêmes modes de préparation, mêmes propriétés.

3° $\text{As}_2\text{S}_5 \cdot 2\text{MoS}_3 \cdot 2(\text{AzH}_4)_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. — Mode de préparation analogue. A une grande tendance à perdre de l'ammoniaque.

4° $\text{As}_2\text{S}_5 \cdot 2\text{MoS}_3 \cdot 2\text{BaS} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. — S'obtient en dissolvant une molécule de pentasulfure d'arsenic dans une dissolution de 2 mol. de sulfomolybdate de baryum et refroidissant à -15° . N'a pas été obtenu à l'état pur. Cristaux rouges, très solubles. Propriétés analogues aux précédents.

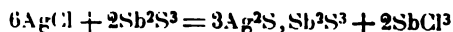
Ces sels peuvent être considérés comme des pyrosulfarsénosulfomolybdates. En faisant agir, dans des conditions convenables, sur ces sels des acides faibles, comme l'acide salicylique, on les transforme en sels méta. L'auteur a préparé le sel de Na $\text{AsS}_2(\text{MoS}_3)\text{Na} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le sel de K avec $4\text{H}_2\text{O}$. Ils sont insolubles dans l'eau ; solubles dans les solutions étendues de soude et d'ammoniaque.

Sels contenant à la fois du soufre et de l'oxygène. — L'auteur a préparé des sels correspondant aux deux séries précédentes pyro et méta dans lesquels une partie du S est remplacée par de l'oxygène.

1° *Pyrosulfarsénosulfoxymolybdates* $\text{As}_2\text{S}_7(\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_3)\text{K} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. — Se produit dans l'action du pentasulfure d'arsenic sur le sulfoxymolybdate de potassium. On prépare de même les sels de sodium, magnésium, baryum.

2° *Métasulfarsénosulfoxymolybdates* $\text{AsS}_2(\text{MoO}_2\text{S})\text{K} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — Le sel de sodium a 5 molécules H_2O . A. RECOURA.

Sur quelques expériences de préparation des sulfantimonites et des sulfarsénites d'argent par voie sèche; Hermann SOMMERLAND (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 45, p. 173-179). — L'auteur a reproduit un certain nombre de sulfantimonites naturels en chauffant des mélanges faits en proportions convenables de chlorure d'argent et de sulfure d'antimoine. Il a ainsi obtenu la *Pyrargirite* $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{SbS}_3$ par la réaction



et la *Miargyrite* $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ par une réaction semblable.

La même méthode lui a permis de reproduire la *Proustite* $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ en remplaçant le sulfure d'antimoine par le sulfure d'arsenic. A. RECOURA.

Sur les sulfomolybdates; Arthur ROSENHEIM (*Zeit. anorg. Chim.*, t. 45, p. 180-191). — L'auteur a obtenu des sulfomolybdates correspondant à la formule $2\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{MO}_3 + x\text{Aq}$ pour le sodium, le potassium, le rubidium et le césium en traitant la solution saturée du paramolybdate correspondant par l'anhydride sulfureux à la température ordinaire.

Le sel d'ammonium a été obtenu par double décomposition entre le sel de sodium et le chlorure d'ammonium.

Les sels de strontium et de baryum ont été obtenus de même

par double décomposition entre le sel de sodium et les chlorures.

L'action de l'anhydride sulfureux sur les molybdates normaux donne les mêmes sels à condition que cette action soit prolongée jusqu'à saturation.

L'action de SO_2 sur les tétramolybdates $\text{R}^2\text{O} \cdot 4\text{MO}_3$ ne donne pas de sels complexes, mais seulement des molybdates plus acides, des octomolybdates $\text{R}^2\text{O} \cdot 8\text{MO}_3 \cdot x\text{H}^2\text{O}$. Ceux de potassium, de sodium et d'ammonium ont été préparés.

A. RECOURA.

Sur une combinaison de l'acide uranique avec l'hydroxylamine et l'ammoniaque; K. A. HOFMANN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 15, p. 75-80). — En faisant réagir des proportions convenables de nitrate d'uranyle, de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'ammoniaque, l'auteur obtient une combinaison jaune crist. $\text{UO}_2(\text{AzH}_2\text{OH})_2 + 2\text{AzH}_3$ qu'il considère, d'après l'étude détaillée de ses propriétés, comme une combinaison d'uranate d'hydroxylamine avec 2AzH_3 . Ce composé abandonne, en effet, très facilement 2AzH_3 .

A. RECOURA.

Sur la non-existence de l'acide tungstique colloïdal; A. SABANEJEFF (*Zeit. anorg. Chim.*, t. 14, p. 354-360). — L'auteur a préparé la substance décrite par Graham en 1864 comme étant la forme colloïdale de l'acide tungstique. Il a reconnu que cette substance est une modification amorphe du métatungstate de sodium $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{TuO}_3$, qui présente d'ailleurs des propriétés très voisines de celles du métatungstate crist. Il compare ce sel aux sels chromiques qui, à l'état anhydre, sont insolubles et dont les hydrates solubles existent sous deux modifications.

A. RECOURA.

Sur la chimie du thorium; Gerhard KRUSS (*Zeit. anorg. Chim.*, t. 14, p. 361-366). — Observations extraites de manuscrits laissés par Gerhard Kruss.

Hydrate de thorium. — On l'obtient facilement à l'état de pureté par l'action de l'ammoniaque sur le sulfate de thorium solide.

Chlorure de thorium $\text{ThCl}_4 + 7\text{H}^2\text{O}$. — Ce chlorure est obtenu en partant de l'hydrate précédent que l'on met en suspension dans l'alcool absolu où l'on dirige un courant de gaz chlorhydrique. Il crist. par évaporation dans le vide. On ne peut obtenir le chlorure anhydre en chauffant cet hydrate même dans une atmosphère

d'acide chlorhydrique ou de chlore. On obtient dans ces conditions un oxychlorure impur dont la composition se rapproche de ThOCl^2 .

A. RECOURA.

Sur les combinaisons du thorium ; Joseph LESINSKY et Charles GUNDLICH (*Zeit. anorg. Chim.*, t. 15, p. 81-83). — Les auteurs ont préparé le bromure de thorium $\text{ThBr}^4 + 8\text{H}^2\text{O}$ à l'état de pureté en dissolvant l'hydrate fraîchement précipité du nitrate dans HBr et évaporant dans le vide à l'obscurité. Ce sel, très soluble dans l'eau et l'alcool, fond dans son eau de cristallisation à 100° et ne peut être déshydraté complètement qu'à une température beaucoup plus élevée.

A. RECOURA.

Préparation du thallium par électrolyse ; FOERSTER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 15, p. 71-74). — Description d'un appareil de laboratoire et détails pratiques pour préparer commodément et rapidement le thallium pur par électrolyse du sulfate. Solution saturée acide de sulfate (3,5 volts ; 1,5 ampères). Un agitateur horizontal placé entre la cathode et l'anode empêche la formation de courts-circuits.

A. RECOURA.

Sur la constitution des composés ammoniacaux du platine ; COSSA (*Zeit. anorg. Chim.*, t. 14, p. 367-373). — L'auteur critique les formules de constitution de Werner. Se reporter au mémoire original.

A. RECOURA.

Sur la constitution des bases du cobalt, du chrome et du rhodium (IX) ; JORGANSEN (*Zeit. anorg. Chim.*, t. 14, p. 404-422). — *Neuvième mémoire*. Il est consacré à la discussion de la constitution des sels praséo, violéo et dichrocobaltiques.

A. RECOURA.

Sur la lorandite, sulfarsénite naturel de thallium ; J. A. KRENNER (*Math. és term. tud. Ertesítő*, t. 12, p. 473, et t. 13, p. 218 ; *Z. f. Kr.*, t. 27, p. 98). — Un nouveau minéral à base de thallium a été rencontré avec réalgar à Allchar (Macédoine), sous forme de crist. rouge cramoisi, flexibles et très friables, de densité 5,529. C'est un *métasulfarsénite thalleux* $\text{Ti}^2\text{S} \cdot \text{As}^2\text{S}^3$ ou AsS^2Ti , correspondant à la miargyrite SbS^2Ag , et sans doute isomorphe avec elle, du reste déjà obtenu chimiquement sous forme de poudre rouge. Il crist. en prismes clinorhombiques,

$a : b : c = 0,853 : 1 : 0,665$; $\beta = 89^{\circ}43'$, Faces : $h^1 pg^3 h^3 a^1 c^{1/2} d^{1/2}$
 $h^{1/2} o^3$, etc; en général tabulaire suivant p . Clivages : $a^1 h^1 o^1$.

L. BOURGEOIS.

Fabrication et propriétés du carborandum; C. A. KOHN
 (Soc. chem. Ind., t. 16, p. 863-868; 30.11.97). — Compte rendu
 d'une visite à l'usine de M. E. G. Acheson, près de la chute du
 Niagara.

Le mélange traité au four électrique se compose de

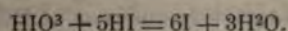
Coke.....	34.2
Sable.....	54.2
Sciure de bois.....	9.9
Sel marin.....	1.7
	100.0

Le sel donne de la fusibilité et facilite les réactions; la sciure
 donne de la porosité et facilite le dégagement de CO.

La production annuelle atteint aujourd'hui 800 tonnes. Le prix
 de vente est descendu à 1 fr. 50 le kilog. LE CHATELIER.

Sur le dosage du molybdène par la méthode iodométrique;
GOOCH (Zeit. anorg. Chim., t. 14, p. 317-322). — Article de po-
 lémique. L'auteur montre les erreurs que comporte la méthode io-
 dométrique de Friedheim, et maintient que les modifications qu'il a
 apportées à cette méthode, modifications jugées inutiles par
 Friedheim, en assurent l'exactitude. A. RECOURA.

Emploi de l'acide iodique pour l'analyse des iodures;
GOOCH et WALKER (Zeit. anorg. Chim., t. 14, p. 423-431). —
 Cette méthode analytique repose sur la réaction :



On fait agir sur l'iodure un excès d'acide iodique (ou d'un mélange
 d'iodate et d'acide sulfurique), on neutralise la liqueur avec un bi-
 carbonate, puis on titre l'iode libre au moyen de l'acide arsé-
 nieux. Les cinq sixièmes de l'iode trouvé proviennent de l'iodure.
 L'auteur étudie longuement les conditions à remplir pour que cette
 méthode donne des résultats exacts et il arrive à cette conclusion
 qu'elle peut être employée à doser les iodures dans des dissolu-
 tions qui ne renferment pas de notables quantités de chlorures et
 de bromures. Elle est simple, rapide et suffisamment exacte.

A. RECOURA.

Séparation du tellure et de l'antimoine; MUTHMANN et É. SCHROEDER (*Zeit. anorg. Chim.*, t. 14, p. 432-436). — La séparation est fondée sur ce fait que tandis que le tellure est insoluble dans une solution d'acide chlorhydrique dont la richesse ne dépasse pas 20 0/0, le sulfure d'antimoine y est au contraire facilement soluble.

Mode opératoire. — La solution chlorhydrique du tellure et d'antimoine est précipitée par H^2S . Le ppté est redissous complètement par le sulfure de potassium et cette liqueur est traitée par HCl à 20 0/0. L'antimoine reste en dissolution, le tellure est précipité avec du soufre.

A. RECOURA.

CHIMIE ORGANIQUE.

Les espèces isomériques dans les homologues de la série de la paraffine; M. LOSANITSCH (*D. ch. G.*, t. 39, p. 1917; 27.9.97). — Ce mémoire traite des permutations possibles dans la construction des paraffines homologues, à une ou plusieurs chaînes latérales, égales ou différentes, symétriques ou non, et résume en un tableau le nombre des isomères trouvés mathématiquement.

H. COPAUX.

Combinaisons de carbures d'hydrogène avec les sels métalliques; K. A. HOFMANN et KUSPERT (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 15, p. 204-207). — $(Cu^2Cl^2)^3C^2H^2$, précipité blanc cristallin obtenu en faisant passer un courant d'acétylène dans une dissolution de $CuCl^2$ anhydre dans l'alcool absolu. Le produit est décomposé par l'eau avec formation d'acétylure cuivreux et HCl . L'acide chlorhydrique le dissout avec mise en liberté d'acétylène.

$NiCy^3.AzH^3.C^6H^6$, précipité blanc bleuâtre obtenu par l'action prolongée du gaz d'éclairage, sur un mélange d'hydrate de nickel et d'ammoniaque. On obtient plus facilement le même composé en agitant avec du benzène une dissolution ammoniacale de cyanure de nickel. Le composé est stable et ne perd pas de benzène dans le vide.

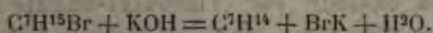
A. RECOURA.

Action de la potasse alcoolique sur les dérivés dihalogénés; Ida WELT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1493; 28.6.97). — On admet généralement que la potasse alcoolique transforme les dérivés dihalo-

généralisés en dérivés monosubstitués éthyléniques, puis en dérivés acétyléniques. Cependant, aux basses températures, il y a formation immédiate et partielle de corps acétylénique, tandis qu'on obtient, d'autre part, une oléfine monosubstituée stable. A l'appui de ce fait, l'auteur cite quelques remarques relatives aux bromures d'hexylène, d'heptylène et au chlorure d'œnanthylidène.

Le monobromhexylène, soumis à l'influence de KOH alcool., se transforme incomplètement, selon Hecht, en hexoylène $\text{CH}_3.\text{C}\equiv\text{C}.\text{C}^3\text{H}^2\equiv\text{C}^3\text{H}^7$. Ce même bromure, passant sur la chaux sodée à 400° , ne change pas de composition. D'après l'auteur, l'action de KOH alcool. sur le dibromure d'hexylène donne un produit volatil, le butylacétylène, $\text{C}^4\text{H}^9.\text{C}\equiv\text{CH}$, et un corps à point d'ébull. élevé; c'est l'hexylène monobromé. Celui-ci, traité par KOH alcool. en tube scellé, à 100° , donne un carbure (ébull. 83°), identique au méthylpropylacétylène $\text{CH}_3.\text{C}\equiv\text{C}.\text{C}^3\text{H}^7$.

Le bromure d'heptylène normal, d'après les idées reçues, doit réagir sur KOH alcool. selon l'équat.:



Cependant, si l'on prépare l'heptylène par dédoublement de l'éther heptylpalmitique, et si on le transforme en bromure, ce dernier, chauffé à 70° avec KOH alcool. donnera naissance à l'heptylidène $\text{C}^7\text{H}^{13}.\text{C}\equiv\text{CH}$, bouill. à $100-101^\circ$. Il restera, en outre, une quant. équivalente de monobromure non attaqué.

Avec l'œnanthol, Limpricht avait préparé un chlorure d'œnanthylidène $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{Cl}_2$, que la potasse alcool. transf. en un carbure et en chlorœnanthylène $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{Cl}$. Si l'on étudie ces réactions de plus près, on voit que le chlorure d'œnanthylidène donne, dans la réaction citée, de l'œnanthylidène, bouill. à $99-101^\circ$, qui est un véritable amylacétylène $\text{C}^5\text{H}^{13}.\text{C}\equiv\text{CH}$. En outre, il reste de l'œnanthylène chloré $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{Cl}$, bouill. à 148° , à peine transformé à 100° par la potasse alcool.

H. COPAUX.

Action de l'amalgame d'aluminium sur les alcools ;
V. TISTCHENKO (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 438; 1897, fasc. 7). — L'auteur a découvert et étudié de nouveaux alcoolates d'Al (*Bull.*, t. 18, p. 11), ce sont ceux de : (alc. butylique normal $\text{Al}(\text{C}^4\text{H}^9\text{O})^3$, Eb. 285° sous 10-12 mm.); (alc. isoamylique $\text{Al}(\text{C}^5\text{H}^{11}\text{O})^3$, Eb. 281° sous 3,5-4 mm.); (alc. isopropylique $\text{Al}(\text{C}^3\text{H}^7\text{O})^3$, Eb. 170° sous 16 mm. ou 150° sous 4 mm.). Il a de plus obtenu, mais incomplètement étudié les alcoolates des alcools secondaires butylique et méthylpropylcarbinol.

Les alcools tertiaires triméthylcarbinol et diméthyl-éthylcarbinol réagissent aussi sur l'amalgame d'Al, mais il a été impossible d'en séparer les alcoolates à l'état de pureté, parce que ces corps se détruisent par la chaleur; on a cependant obtenu en sol. dans l'éther le dérivé correspondant à l'alc. amylique tertiaire. Les alcoolates d'Al purs sont incolores. L'amalgame d'Al agit sur les alcools moins rapidement que Na, mais d'une façon qui varie selon l'alcool. Les alc. primaires dégagent H plus rapidement que les alc. secondaires; pour le diméthyléthylcarbinol, le dégagement est encore plus rapide, par suite de réactions secondaires. En général, la réaction est d'autant plus rapide que le poids mol. de l'alc. est plus petit. Les alc. à faible poids mol. déplacent les autres de leurs alcoolates, ce qui permet d'obtenir par double décomposition certains alcoolates qu'il serait difficile de préparer par action directe de l'amalgame, par exemple ceux de l'alc. allylique, du glycol.

A. CORVISY.

Action de la chaleur sur l'isobutyl-sulfate de baryum; E. BIRON (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 440). — L'auteur avait pour but d'étudier les phénomènes d'isomérisation de l'isobutylène. Le sel, bien desséché, était mélangé avec BaO, CaO ou MgO et chauffé. Le dégagement gazeux commence vers 130°, et, dans le cas de BaO, la réaction se fait rapidement et avec dégagement de chaleur. Le mélange gazeux est formé d'isobutylène et de pseudobutylène (celui-ci forme 1/3 environ). Le rendement est presque théorique. Il ne se forme pas de carbures cycliques.

A. CORVISY.

Transf. de la pentachloracétone en acides trichloracrylique et monochloromalonique; P. FRITSCH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 297, p. 312-322; 13.9.97). — La pentachloracétone a d'abord été convertie en heptachloropropane $\text{CHCl}_2.\text{CCl}_2.\text{CCl}_3$ par l'action de PCl_5 à 180°. Cet heptachloropropane dist. à 247-248°; à 150-151° (50 mm.) et se concrète par le fr. en une masse f. à 30°, d'une odeur camphrée. Il est diff. de celui décrit par Cahours et qui b. à 260°. — Traité par KOH alcool., il a donné l'hexachloropropylène $\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CCl}_3$, dist. à 209-210° (à 122-123° pour 50 mm.); $D_{20/4} = 1,7652$; $n_D = 1,5091$. — Traité par une sol. alcool. de $\text{C}^2\text{H}_5\text{ONa}$, il a donné l'éther orthotrichloracrylique $\text{CCl}_2-\text{CCl}=\text{C}(\text{OC}^2\text{H}_5)_2$, qui dist. à 236-237° (à 149° pour 50 mm.); $D_{20/4} = 1,2188$; $n_D = 1,4649$. Cet éther ortho est converti par HCl conc. en trichloracrylate d'éthyle $\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{COOC}^2\text{H}_5$, huile incol. d'une odeur de menthe, dist. à 192-194° (112° pour

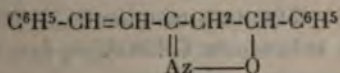
50 mm.); $D_{20/4} = 1,3740$; $n_D = 1,4839$ et qui, par saponif., donne l'ac. trichloracrylique $C^2Cl^3CO^2H$ f. à 73° ; son anhydride $C^6Cl^6O^3$ f. à $39-40^\circ$ et est sol. dans les liq. organ., insol. dans l'eau. — Le chlorure C^2Cl^3COCl est oléag., mais n'a pas été obt. pur. L'amide $C^2Cl^3COAzH^2$ crist. en fines aig. f. à $90-92^\circ$. En traitant le chlorure brut par l'urée, à 120° , on obtient le comp. $C^2Cl^3.CO-AzH.CO.AzH^2$, aig. étoilées, sol. dans l'eau et dans l'al., f. à 165° . — En traitant l'éth. trichloracrylique par C^2H^5ONa , on obtient l'éth. α -chloro- β -diéthoxyacrylique $C(OC^2H^5)^2=CCl-CO^2C^2H^5$, liq. dist. à $226-230^\circ$; à $157-159^\circ$ (50 mm.), $D = 1,0843$; $n_D = 1,4319$. — Enfin, la saponif. par HCl conc. de ce dér. oxéthylque fournit l'éther chloromalonique $CHCl \begin{smallmatrix} \diagup COOC^2H^5 \\ \diagdown COOC^2H^5 \end{smallmatrix}$, par transposition du produit de passage instable $\begin{smallmatrix} C^2H^5O \\ H \end{smallmatrix} O > C=CCl-CO^2C^2H^5$. Cet éther chloromalonique b. à $218-222^\circ$; à $137-139^\circ$ (50 mm.); $D_{20/4} = 1,1776$; $n_D = 1,4237$.

L'auteur espère, par la trichlorallylurée ou ses dér. alcoylés, arriver à des dér. de l'uracile $CO \begin{smallmatrix} \diagup AzR-ClC \\ \diagdown AzR-CO \end{smallmatrix} CCl$ ($R = H$ ou rad. alcoyl.).

ED. WILLM.

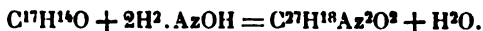
Action de l'hydroxylamine sur les cétones du type $R-CH=CH-CO-CH=CH-R$; Gaetano MINUNNI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 263; 30.9.97). — L'auteur a poursuivi ses recherches (Voir *Gazz. chim. ital.*, t. 22, II, p. 191) sur les isoméries des oximes.

Si l'on fait agir du chlorhydrate d'hydroxylamine sur une solution alcoolique de dibenzal-acétone $C^6H^5-CH=CH-CO-CH=CH-C^6H^5$, on obtient comme produit principal de cette réaction une substance fusible à $142-144^\circ$ répondant à la formule $C^{12}H^{15}AzO$. Ce produit est totalement insoluble dans les alcalis, et par conséquent ne peut être l'oxime, mais probablement l'anhydride suivant :

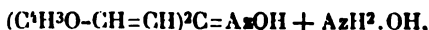


qui est un dihydro-isoxazol. Il se forme à côté de cette combinaison une substance très soluble dans les alcalis, fusible à $164-165^\circ$, se décomposant avec la plus grande facilité, qui est probablement la véritable oxime. Si, au lieu de faire l'opération avec du chlorhydrate d'hydroxylamine seul, on ajoute de l'acétate de soude, il se forme alors non seulement le dérivé fusible à 142° , mais encore un

produit fusible à 200,5-202°, peu soluble dans les alcalis et qui prend probablement naissance d'après l'équation



Il en est de même avec la difuralacétone qui, en présence d'acétate de soude, donne le corps suivant :



crist. fus. à 162-163°.

G. F. JAUBERT.

Sur le 1.2-dicétopentaméthylène (*Cyclopentanedione-1.2*); **W. DIECKMANN** (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1470; 28.6.97). — La condensat. des éthers oxalique et glutarique aboutit à la format. de l'éther 1.2-dicétopentaméthylènedicarb., ainsi que l'auteur l'avait précédem. signalé. Par saponific. de ce corps, on obtient le 1.2-dicétopentaméthylène, analogue à la quinone du camphre, et la première dicétone 1.2-cyclique obtenue jusqu'ici. Cette opérat. est effectuée conformément à la méth. adoptée par Baeyer pour la transformation de l'éther succinylsuccinique en p.-dicétohexaméthylène.

Le dicétopentaméthylène, $C^5H^6O^2$, se présente sous forme de crist. inc., fus. à 55°. Il est très sol. dans H^2O , alcool, éther, acétone, chloroforme, très diffic. dans CS^2 et la ligroïne. Ses propr. physiques diffèrent complètement de celles des 1.2-dicétones de la série grasse. Il n'a de commun avec elles qu'une extrême solubil. dans l'eau. Par contre, les propr. chimiques sont en accord complet, telles, la stabilité envers les acides, la décomp. par les alcalis avec color. brune momentanée et formation d'un corps quinogénique.

Le dicétopentaméthylène forme, avec l'hydroxylamine, un oxime en crist. incol., très diff. soluble, fus. à 210° avec déc. Avec la phénylhydrazine acétique, il y a product. d'une osazone $C^{17}H^{18}Az^4$, crist. dans l'alcool en cristaux sembl. à ceux de MnO^4K , fus. à 146°.

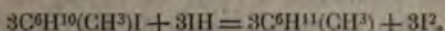
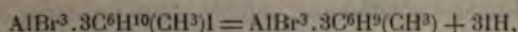
Avec l'aniline, on obtient un mono-anile $C^{11}H^{11}AzO$, fus. à 111°; avec le brome, un tribromure $C^5H^3O^2Br^3$, fus. à 155°; enfin, avec l'o.-toluylènediamine, une quinoxaline.

D'autres dérivés seront étudiés par la suite.

H. COPAUX.

Recherches sur la série hexaméthylénique (VI); N. ZELINSKY (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1532; 28.6.97). — *Isomérisation du méthylhexaméthylène*. — L'étude de l'isomérisation du méthylhexaméthylène montre que l'isomère obtenu n'est plus caract. par un

anneau à six chaînons. Lorsqu'on prépare le méthylhexaméth. par l'alcool α -méthylhexaméthylénique et IH , selon le proc. antérieurement décrit par Generosow et l'auteur, il y a formation très probable d'isomères. On obtient de meilleurs résultats en partant du β -méthylcétohexaméthylène. Ce corps prend naissance, avec l'acétone, dans la décompos. de la pulégone, à 250° , sous pression; réact. signalée par Wallach. La cétone, transf. en oxime, puis régénérée, ne varie pas dans son point d'ébullition; elle est donc pure. Traitée par Na en solut. éthéro-aqueuse, elle donne l'alcool corresp. $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}$, bouill. à $173-174^\circ$. Lorsqu'on fractionne le produit de la réaction entre cet alcool et IH , on obtient des carbures isomérisés. Quel que soit le mode opérat. les portions inf. possèdent une formule brute et un poids mol. ident. Leur indiff. envers la vapeur de Br est une preuve de leur nature cyclique. Si l'on veut obtenir un carbure unique, il faut réduire le bromure de l'alcool β -méthylhexaméthylénique par Zn et ClH , ou traiter l'iodure correspondant par AlBr^3 . Il se fait d'abord une combinaison double et la réaction se poursuit ainsi :



Dans les deux cas, le carbure résultant, bout à 101° ; il est exempt d'isomères, et identique à celui que fournit la synthèse à partir de l'ac. α -méthylpimélinique.

D'après les résultats précédents, il est présumable que le méthylhexaméthylène s'isomérisé en un anneau à cinq chaînons, en formant le diméthylpentaméthylène. En fait, les constantes physiques du méthylhexaméthylène isomérisé et du diméthylpentaméthylène synthétique sont très voisines. Leur résistance à l'oxydation par AzO^3H fumant est commune et l'on a déjà signalé la différence d'act. d' AzO^3H comme caractérist. des anneaux méthyléniques à cinq et à six chaînons.

Tous les carbures polyméthyléniques, décrits dans les précéd. mémoires, possèdent une grande stabilité et la réduction n'aboutit jamais à la rupture de l'anneau en une chaîne ouverte.

H. COPAUX.

Sur les semicarbazones des cétones cycliques; N. ZELINSKY (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1541; 28.6.97). — L'auteur, ayant obtenu par synthèse un assez grand nombre de cétones cycliques, a examiné,

sur les plus simples, la possibilité d'isoméries stéréochimiques. Les points d'ébullition des isomères possibles étant à peine distincts, il les a transformés en semicarbazones, opérat. très facile, si l'on traite la cétone à temp. ord. par le chlorhydrate de semicarbazide et $C^2H^3O^2K$ en sol. aqueuse.

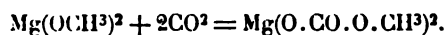
Les points de fusion de ces corps, bien que très voisins, se distinguent nettement en plusieurs cas.

Le détail des stéréo-isomères appartenant aux séries penta et hexaméthyléniques sera donné par la suite. H. COPAUX.

Sur le méthylcarbonate et le méthylsulfite de magnésium ; E. SZARVASY (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1836; 27.9.97). — CO^2 réagit sur le méthylate de Mg, non pas dissous, mais suspendu dans CH^4O . Après dist. de l'alcool dans le vide, il reste une poudre blanche, amorphe $MgC^4H^4O^6$, qui, traitée par les acides, se décomp. avec format. de CO^2 , sel de Mg et CH^4O , ce qui conduit à la formule $Mg(CO^2)^2(OCH^3)^2$.

D'autre part, l'eau précip. dans la sol. alcoolique de ce corps, une mat. blanche gélatineuse, soluble dans un excès d'eau, mais reprécipitée par l'ébullition à l'état de CO^2Mg . Il y avait donc formation préalable d'hydrocarbonate de Mg; d'où, la structure suivante : $CH^3.O.CO.O.Mg.O.CO.O.CH^3$.

Le sel est un hydrocarbonate de Mg où OCH^3 remplace OH; on l'appellera méthylcarbonate de Mg. Sa formation est représentée par l'équation :



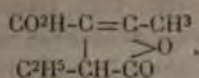
SO^2 agit, d'une manière tout à fait analogue, sur $Mg(OCH^3)^2$. La poudre obtenue donne, avec les acides, SO^2 , CH^4O et un sel de Mg. Dissoute dans l'eau, la combinaison offre tous les caractères d'un sulfite. On l'appellera méthylsulfite de Mg :



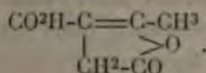
On peut le préparer encore par action de SO^2 sur le méthylcarbonate précédent. H. COPAUX.

Acide cétolactonique et ses homologues; Charles H. G. SPRANKLING (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 1159; 11.97). — L'auteur a repris l'étude d'un acide obtenu par Young par l'action de la chaleur sur l'éther éthylique de l'acide α -éthyl- β -acétosuccinique et

hydrolyse subséquente. Il confirme les résultats de Young et maintient la formule donnée pour l'acide cétolactonique



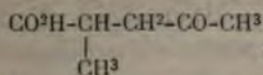
Il a étudié quelques homologues de cet acide qu'il désigne suivant la nomenclature de Fittig, en considérant comme acide cétolactonique le comp.



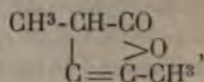
L'acide *méthylcétolactonique* a été obtenu en partant du méthyl-acétosuccinate d'éthyle, en suivant la méthode de Young. Après crist. dans l'al., le produit fond à 176°. Comme son homologue supérieur, cet acide peut donner trois sels de baryum différents : le premier se prépare par l'action du CO^3Ba sur l'acide et résulte simplement de la saturation de la fonction acide ; le deuxième est

le sel de l'acide méthylacétylsuccinique $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H}-\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO}_2\text{H}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$ et s'ob-

tient par l'action de l'hydrate de baryum à froid ; enfin, le troisième se prépare en faisant réagir la baryte à 100° et dérive de l'acide α -méthyl- β -acétopropionique (méthylpentanoneoïque).



Ce dernier acide fournit une *olide* non saturée



bouillant à 210-213°.

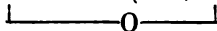
Cette lactone, bien que moins sol. dans l'eau que la lactone obtenue en partant de l' α -éthyl- β -acétopropionique, présente aussi cette particularité d'être plus soluble à 0° et à 100° que dans l'intervalle compris entre ces deux températures.

En partant de l'isopropylacétosuccinate d'éthyle, il n'a pu être obtenu d'acide cétolactonique en quantité suffisante pour l'étude, mais de l'acide isopropylsuccinique, f. 115-116°, en quantité notable.

L'acétosuccinate d'éthyle, traité comme ses homologues, a fourni l'acide *cétolactonique* proprement dit, qui se présente sous forme d'une huile incrist. et qui, chauffé à 80-85° avec de la baryte, fournit de l'acide lévulique.

A. VALEUR.

Action du zinc sur le mélange d'aldéhyde isobutyrique et d' α -bromopropionate d'éthyle ; A. POSPÉKHOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 420 ; 1897, fasc. 6). — Par l'action de la poudre de Zn sur le mélange d'aldéhyde isobutyrique et de bromopropionate d'éthyle ; on obtient, après 10 jours de repos à une douce température, l'éther de l'ac. α -méthyl- β -isopropyléthylénolactique ; par saponification au moyen de BaO^2H^2 , on obtient l'acide $(\text{CH}^3)^2\text{CH}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{CH}^3).\text{COOH}$; liquide sirupeux, assez sol. dans H^2O , très sol. dans l'éther ; très peu volatil dans la vapeur d'eau ; n'a pas cristallisé dans l'exsiccateur. Le rendement est 41 0/0 du rendement théorique. — Le sel de Ca se dépose en masses verruqueuses, efflorescentes. — Le sel de Na est sol. dans l'eau et l'alcool ; il est fusible ; il se dépose de l'eau en croûtes cristallines. — Le sel de Pb est une poudre blanche, peu sol. dans l'eau et l'alcool froids. — L'oxyacide distillé avec SO^4H^2 (1 à 4) se décompose en donnant un acide et un produit neutre. Le premier est l'ac. α -méthyl- β -isopropylacrylique $(\text{CH}^3)^2\text{CH}.\text{CH}=\text{C}(\text{CH}^3)-\text{COOH}$; il est peu sol. dans l'eau, volatil dans le vide ; il n'a pas cristallisé. Le second est l'heptalactone $(\text{CH}^3)^2\text{C}.\text{CH}^2.\text{CH}(\text{CH}^3).\text{CO}$, F. 50-51°,

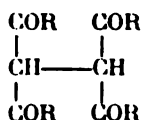


très voisin du point de fusion de l'heptalactone obtenue par Chichkovsky (52°).

A. CORVISY.

Sur les combin. oxyméthyléniques ; L. CLAISEN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 297, p. 1-98 ; 12.8.97). — L'introduction de rad. acides dans le méthylène de l'éth. acétylacétique, de l'éth. malonique et des dicétones 1.3, ne réussit pas avec l'emploi des éthers en prés. de Na, mais bien par l'action des chlorures d'acides [*Bull.* (3), t. 12, p. 132 et t. 16, p. 1538]. Mais cette méth. n'est pas applicable à l'obtention de dér. formyliques ou oxyméthyléniques, puisque le chlorure de formyle est inconnu. Les auteurs ont alors songé à employer l'éther orthoformique $\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$, avec l'anhydride acétique comme agent de condensation. Sans cette dernière intervention, l'action de l'éth. orthof. se porte sur le groupe CO et non sur CH^2 de l'éth. acétylacétique et l'on obtient l'éther β -diéthoxybutyrique $\text{CH}^3.\text{C}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2.\text{CH}^2\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ qui, par distil., se dédouble en alcool et éther β -éthoxycrotonique. Mais en présence de l'anhyd. acét., l'action se porte sur CH^2 qui devient $\text{C}=\text{CHOC}^2\text{H}^5$. La saponif. de ce prod. conduit au comp. oxyméthylénique libre $(\text{COR})^2\text{C}=\text{CHOH}$. — La condensation de 2 moléc. d'éth. acétylacétique, d'acétylacé-

tone ou d'éth. malonique avec 1 mol. d'éth. orthoformique fournit des *dér. méthényliques* ($R=CH^3, OC^2H^5$, etc.)



I. DÉR. DE L'ÉTHÉR ACÉTYLACÉTIQUE. — *Eth. éthoxyméthylénacétylacétique* $C^2H^5O.CH=C<\begin{smallmatrix} COCH^3 \\ COOC^2H^5 \end{smallmatrix}$. — On fait bouillir, durant 30 à 40 min., 1 mol. d'éth. acétylacétique avec 1 mol. d'éth. orthoformique et 2 mol. d'anhyd. acét., puis on distille immédiatement ce qui passe au-dessous de 190° et on fractionne le résidu dans le vide. L'éth. éthoxyméthylénique dist. à $149-151^\circ$ (15 mm.); à $261-268^\circ$ sous la pres. norm. avec décomp. partielle. C'est un liquide épais de $D=1,0737$, à 15° , se colorant à la longue en rouge. Chauffé à 100° avec de l'alcool et quelques gouttes d'HCl, il se dédouble en éther orthoformique et éther acétylacétique qui se transf. en partie en éther β -éthoxycrotonique. — L'éthoxyméthylénacétate de méthyle dist. à $173-174^\circ$ (45 mm.) ou à $265-268^\circ$ (760 mm.). — Le méthoxyméthylénacétylacétate d'éthyle $CH^3O.CH=C<\begin{smallmatrix} COCH^3 \\ CO^2C^2H^5 \end{smallmatrix}$ action de CH^3I sur la combin. argentique $AgOCH=C<\begin{smallmatrix} COCH^3 \\ CO^2C^2H^5 \end{smallmatrix}$ b. à $150-152^\circ$ (19 mm.). — Le méthoxyméthylénacétylacétate de méthyle $CH^3O.CH=C<\begin{smallmatrix} COCH^3 \\ CO^2CH^3 \end{smallmatrix}$ obt. comme le dér. éthoxyméthylénique, dist. à 150° (16 mm.).

Oxyméthylénacétylacétate d'éthyle $HO.CH=C<\begin{smallmatrix} COCH^3 \\ COOC^2H^5 \end{smallmatrix}$ (ou $C^2H^5O^4$). Action de NaOH sur la combin. oxéthylque ou plutôt en traitant cette dernière par une sol. conc. d'acétate de cuivre, puis décomposant le sel de Cu, dissous dans l'ac. acét. par SO^2H^2 ét. Cet éther est une huile incol. de $D=1,141$, à 15° , dist. à 95° (21 mm.); à 200° (750 mm.), peu sol. dans l'eau, se color. en rouge par Fe^2Cl^6 . — L'éther méthylque $C^6H^8O^4$ dist. à 185° (750 mm.); $D_{15}=1,186$. — L'éther éthylique est un acide fort (plus fort que l'ac. acét., d'après sa conduct. élect.). Le sel $C^6H^8O^3 \cdot CHOK$ est sol. dans l'eau, moins dans l'al., à peine dans l'éther et crist. en mamelons incol. Le sel d'ammonium crist. en petites aig. blanches, f. à $104-105^\circ$. Le sel de Ba crist. dans une petite quantité d'eau en faisceaux de prismes; le sel de Ca est un ppté caillé botté sol. dans l'eau. Le sel $C^6H^8O^3 \cdot CHOAg$ crist. en petites aiguilles. Le

sel ($C^6H^8O^3=CH$) O^2Cu est un ppté microcristallin bleu, insol. dans l'eau fr. et crist. par refroid. de sa sol. dans l'alc., le benzène, le chlorof., en prismes bleu clair fus. à 156°.

L'éth. *oxyméthylénacétylacétique* se dédouble par la soude bouill. (en quantité équiv.) en éther acétylacétique et formiate de sodium. L'action prolongée de l'eau, au B.-M., a lieu en partie dans le même sens, en partie provoque le dédoublement en alcool et *oxyméthylénacétone* $OH.CH=CH.CO.CH^3$ qui, par polymérisation se transf. en *triacétylbenzène* $C^6H^3(CO.CH^3)^3$, fus. à 162-163°.

Amidométhylénacétylacétate d'éthyle $C^6H^8O^3=CH.AzH^3$. — Se forme à froid par l'action de AzH^3 en sol. dans l'alc. abs. sur l'éth. éthoxyméthylénique. Il crist. dans le benzène, par add. de ligr., en tables clinorh., incol. et brillantes, ou dans l'éth. acét. en longs pr. aplatis. Il f. à 55° et dist. à 176-179° (15 mm.). L'add. de KOH alcool. à sa sol. étherée en sépare le sel $C^6H^8O^3=CH.AzHK$. Avec une sol. alcool. d'acétate de Cu, on obt. un ppté qui crist. dans l'alc. bouill. en lamelles améthystes $(C^7H^{10}AzO^3)^2Cu$.

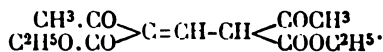
L'*amidométhylénacétylacétate de méthyle* $C^5H^8O^3=CH.AzH^3$ crist. en courtes aig. f. à 109°.

Le *benzamidométhylénacétylacétate d'éthyle*

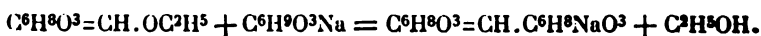


obt. par l'action du chlorure de benzoyle sur le composé amidé ou de la benzamide sur l'éther acétylé, crist. dans l'alc. en prismes fus. à 95°. — Le *dér. acétylé* $C^6H^8O^3.CH.AzHC^7H^5O$ (action de l'acétamide sur l'éther oxéthylque à 100-140°) crist. en longues aiguilles f. à 88°. — L'*uréide* $C^6H^8O^3=CH.AzH.CO.AzH^3$ (par l'action de l'urée à 140°) crist. en lamelles f. à 191-192°. — L'*anilide* $C^6H^8O^3=CH.AzHC^6H^5$ crist. dans la ligr. bouill. en petites tables jaune clair, f. à 45-46°. L'*anilide* $C^5H^8O^3=CH.AzHC^6H^5$ est en aig. radiées f. à 84-85°. — La *p.-toluide* $C^5H^8O^3=CH.AzH(C^6H^4CH^3)$ est en prismes f. à 86-87°.

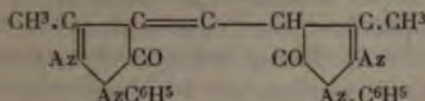
Méthényle-bisacétylacétate d'éthyle



— L'ébull. prolongée de l'éth. acétylacétique avec l'éth. o.-formique et l'anhydre acét. dans les rapp. mol. de 2 : 1 : 3, donne le dér. méthénylique, mais avec un faible rendement : celui-ci est plus abondant lorsqu'on fait réagir à 0° l'éth. éthoxyméthylénacétylacétique, sur l'éther sodacétique diss. dans l'alc. :



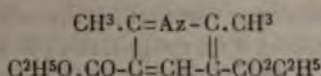
L'éth. méthénylbisacétylacétique crist. dans CS² en prismes courts, f. à 96°, peu sol. dans l'eau bouill., sol. dans l'alc., l'éth., l'ac. acét., le chlorof. — L'action de l'éth. orthoformique sur la méthylphénylpyrazolone fournit la méthénylbis-méthylphénylpyrazolone



qui crist. dans l'éth. acét. b. en aig. orangées ou brunâtres f. à 180-181°, peu sol. dans l'alc., l'éth., le benz., l'ac. acét. C'est sans doute le composé que Besthorn et Knorr ont obt. par la méthylphénylpyrazolone sodée et CHCl³.

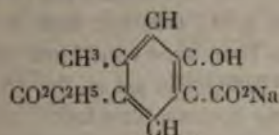
Ces combin. méthényliques se comportent comme des acides et donnent des sels jaunes; l'acidité est plus faible que celle des comb. oxyméthényliques. Traitées par AzH³, elles donnent des dér. pyridiques et par leur condensation interne, elles fournissent des dér. du benzène.

Transf. de l'éth. méthényl-bisacétylacétique et éther lutidine-dicarbonique. — Elle se produit avec élim. de 2H²O lorsqu'on chauffe un mél. équimoléc. d'éth. méthénylique, d'acétate d'ammon. et d'ac. acét. L'éther lutidine-dicarbonique formé



dist. vers 310° et crist. en aig. fus. à 73°. Il est identique avec celui décrit par Engelmann et par Griess et Harras.

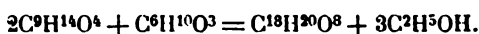
Condensation interne. — Traité au B.-M. par 3C²H⁵ONa, l'éther méthénylbisacétylacétique éprouve une condensation interne, avec élim. de 2C²H⁶O et on obt. le sel de Na de l'éth.-m.-oxy-uvitique



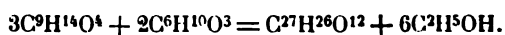
Ce sel, peu sol. dans l'eau fr., crist. en prismes déliés et fond à 230-231° en se décomp. Il crist. avec 3H²O. Déshydraté, il est très hygroscopique. Il donne, par double déc., le sel de Ba, ppté crist. renfermant (C¹⁴H¹²O⁵)²Ba + 4H²O; le sel C¹⁴H¹²O⁵Ag est un ppté volum. L'éther acide libre C¹⁴H¹²O⁵ crist. dans l'ac. acét. à 30 0/0 bouillant, en aig. aplaties, f. à 185-186°. La saponification complète

de l'éther acide conduit à l'*ac. m.-oxyvitique*; quant à l'*éther diéthylique* $C^{13}H^{16}O^5$, obt. par le sel de Ag de l'éther acide et C^2H^4I , il crist. dans la ligr. en lamelles f. à 50-51°. — L'éther acide chauffé à 300-320° perd CO^2 et donne l'éther de l'*ac. monocarboné* qui est identique avec l'*éther mono-p.-oxybenzoïque*, ce qui démontre la formule donnée plus haut pour l'éther acide (sel de Na).

Mat. color. dér. de l'éther éthoxyméthylénacétylacétique. — L'action des agents alcalins, not. de l'éther sodacétique sur cet éther (1 mol. pour 2), donne naissance à des mat. color., l'une $C^{18}H^{20}O^8$, l'*ac. xanthophanique* est un ppté orangé occasionné par l'*ac. acét.* dans la sol. rouge du sel de Na. Cet acide se forme d'après l'équation :



Un autre acide, nommé *glaucophanique* $C^{27}H^{26}O^{12}$, donne des sels dont la sol. aq. est d'un bleu foncé. Il est formé d'après l'équation :



L'*ac. xanthophanique* crist. dans l'alc. chaud en aig. orangées, f. à 113-144°, peu sol. dans l'alcool fr., à peine dans l'eau, assez sol. dans le benzène, très sol. dans le chlorof. Sa sol. alc. colore la peau en rouge violacé. Il est sol. dans SO^4H^2 avec une coul. rouge et à chaud avec une fluorescence vert orangé. Ses sels alcalins crist. dans l'alc. b. en petits cristaux d'un rouge terne; le sel de Na renferme $C^{18}H^{19}NaO^8$, le sel de Ba est un ppté crist. rouge. Les sels alcalins sont peu sol. dans un excès d'alcali qui, à chaud, donne naissance à un nouvel acide que SO^4H^2 étendu précipite et qui cristallise en prismes ou en aig. renf. $C^{15}H^{16}O^7$ (il y a élim. de C^2H^5O et d'*ac. formique*). Ce corps fond à 118-120° et se décomp. plus haut avec efferv. — L'*ac. glaucophanique* crist. dans le benz. ch. en petites aig. noires avec reflets d'un vert brunâtre, peu sol. dans l'éth., assez sol. dans le benz., l'*ac. acét.*, très sol. dans le chlorof. et le nitrobenz., un peu sol. dans l'eau avec coul. bleu et dans SO^4H^2 en bleu foncé. Le sel de Na $C^{27}H^{25}O^{12}Na$ est en fines aig. d'un vert bronzé, sol. dans l'alc. avec une couleur bleu foncé, un peu violacé.

DÉR. DE L'ACÉTYLACÉTONE. — *Éthoxyméthylénacétylacétone*
 $\begin{array}{l} CH^3.CO \\ CH^3.CO \end{array} > C = CHOC^2H^5$. On l'obt. en faisant bouillir, pendant 40 m., un mél. de 100 gr. d'acétylacétone, 148 gr. d'éth. orthoformique et 204 gr. d'anhyd. acétique, dist. ensuite tout ce qui passe à 160° sous la pression ordinaire, puis dans le vide. C'est un liq. épais, incol. dist. à 140-142° (16 mm.) ou à 256-258° (760 mm.).

La *méthoxyméthylénacétylacétone* $(\text{CH}^3\text{CO})^2\text{C}=\text{CHOCH}^3$ dist. à 140° (16^{mm}), se concrète par le froid et f. à $6^\circ-7^\circ$. — L'*oxyméthylénacétylacétone* $(\text{CH}^3\text{CO})^2\text{C}=\text{CHOH}$ s'obt. par l'action de H^2O à froid sur le dér. éthoxylé; c'est une huile qui se concrète par l'agitation en petits prismes f. à $47-48^\circ$, sol. dans l'eau chaude et crist. par refroid. Elle dist. à $198-200^\circ$; ou à $97-98^\circ$ (20 mm.). Exposée à l'air, elle s'altère par oxydation et contracte une odeur repoussante. Ce comp. est un ac. énergique comme cela est établi par la conductib. électrique. La soude bouillante le dédouble en formiate et acétylacétone; bouilli avec HgO il donne CO^2 et de l'acétylacétone. Le sel de Ca, $(\text{C}^6\text{H}^7\text{O}^3)^2\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$ crist. en faisceaux d'aig. ainsi que le sel de Ba (anhydre). Le sel de Ag est un ppté crist. ainsi que le sel de (Hg^2) . Le sel de Cu, sol. dans l'eau, peu dans le benz., sol. dans le chlorof. b. d'où la ligr. le ppte; il est bleu et fond à 214° en brunissant. Le sel ferreux est en petits crist. j. brun; le sel $(\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^3)^2\text{Fe}$ est un ppté brun.

Le dér. *benzoylé* $(\text{CH}^5\text{CO})^2\text{C}=\text{CH}.\text{OC}^7\text{H}^5\text{O}$ crist. dans l'al. aq. en prismes ou tables f. à 71° .

Amidométhylénacétylacétone $(\text{C}^5\text{H}^6\text{O}^2)=\text{CH}.\text{AzH}^2$. — Action à 0° de AzH^3 alcoolique sur la sol. étherée de la combin. éthoxylée. Crist. dans l'eau ch. en longues aig.; dans l'éth. acét. en pr. ou en tables; f. à 144° ; caractère faibl. ac. Elle donne un sel de Cu à peine sol., f. à 218° . — Le dér. *acétylé* obt. par l'acétamide et la comb. éthoxylée, à $150-160^\circ$, crist. dans l'eau ch. en aig. f. à 62° . Le dér. *benzoylé* $\text{C}^5\text{H}^6\text{O}^2=\text{CH}.\text{AzH}^5\text{C}^7\text{H}^5\text{O}$ crist. en aiguilles fusibles à 101° . — *Uréide* (carbamidométhylèneacétylacétone) $\text{C}^5\text{H}^6\text{O}^2=\text{CH}.\text{AzH}.\text{CO}.\text{AzH}^2$. Obt. par action de l'urée sur la comb. éthoxylée, elle crist. dans l'al. ord. en aig. aplaties ou en pr. l. avec efferv. à 187° . — *Anilide* $\text{C}^5\text{H}^6\text{O}^2=\text{CH}.\text{AzHC}^6\text{H}^5$. On la prép. en ajoutant peu à peu l'aniline à une solution étherée, refr. à 0° , de la combin. éthoxylée: aig. incol. f. à $90-91^\circ$, sol. dans l'eau b., peu dans l'éth. — La *p.-toluide* crist. dans le benz. chaud, add. de ligr. en lamelles ou pr. f. à $139-140^\circ$. — La *benzylanilide* $\text{C}^5\text{H}^6\text{O}^2=\text{CH}.\text{Az}\begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{CH}^2\text{C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ crist. dans l'éth. en aig. f. à 106° .

Méthényle-bis acétylacétone $(\text{CH}^3.\text{CO})^2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CO}.\text{CH}^3)^2$. — On l'a obt. en traitant $15^{\text{gr}},6$ d'éth. éthoxylé, dissous dans 50 gr. d'al. abs., par $13^{\text{gr}},8$ d'acétylacétone potassée puis décomp. par SO^3H^2 ét. le sel de K formé (pr. jaunes ou orangés). Crist. dans l'éth. acét. en pr. incol. groupés en rosettes, f. à $117-118^\circ$, sol. dans l'eau, l'al. chaud, peu dans l'éth., à peine dans la ligr. — L'ammoniaque aq. conc. la transf. lentement à froid en *diacétyl-*

$\text{CH}^3.\text{C}=\text{Az} - \text{C}.\text{CH}^3$

lutidine (α -diméthyl- β -diacétylpyridine) $\text{CH}^3.\text{CO}.\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}^3}{\text{C}}}=\text{CH}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}^3}{\text{C}}}=\text{CH}.\text{COCH}^3$

qui crist. dans la ligr. légère en petites tables incol. f. à 73-74°, sol. dans l'alc., l'éther, l'eau b.; le *chlorhydrate* crist. en aig. aplaties et le *chloro-platinate* en petites aig. jaunes.

Condensation interne de la méthényl-bisacétylacétone. — *Diacétyl-m.-crésol* $\text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})_{(1)}(\text{CH}^3)_{(3)}(\text{COCH}^3)_{(4-6)}^2$. On opère comme pour la prépar. de la méthényl-bis acétylacétone, mais une fois le sel de K obt., on chauffe la sol. au b.-m. dans un app. à reflux pendant 6 à 8 heures. Le sel de K du m.-crésol, très peu sol. dans l'alc., se sépare peu à peu. Après avoir ensuite distillé l'alc., on reprend le résidu par l'eau et on le traite par SO^4H^2 ét., puis on fait crist. le ppté dans l'ac. acét. ét. et b. Le diacétyl-m.-crésol crist. en longues aig. f. à 112° peu sol. dans l'eau fr., sol. dans le chlorof., moins dans l'alc. et l'éth. Il dist. à 310°; sa sol. alcool. est colorée en r. viol. par un peu de Fe^2Cl^6 . — Il est converti par AzH^3 aq. concentré, avec perte de H^2O , en un isomère de la *diacétyl-lutidine*, peut-être

$\text{CH}^3.\text{C}=\text{CII} - \text{C}=\text{AzH}$

$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}.\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}^3}{\text{C}}}=\text{CH}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}^3}{\text{CH}}}.\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$, qui se sépare en pr. déliés, jaunâtres, fus. avec efferv. de 226 à 235°. Il se sublime en aig. lanugineuses jaunes; il est peu sol. dans l'alc. fr., l'éth., le chlorof. Il se transforme de nouveau en diacétyl-m.-crésol par l'action de la soude ou lorsqu'on chauffe sa sol. dans SO^4H^2 ét.

DÉRIVÉS DE L'ÉTHÉR MALONIQUE; **L. CLAISEN** et **E. HAASE**. — *Eth. éthoxyméthylène-malonique* $(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{C}=\text{CH}.\text{OC}^2\text{H}^5$. Sa prépar. est plus difficile que celle des composés analogues décrits ci-dessus et il faut faire intervenir le chlorure de zinc. On fait bouillir au réfrig. ascend. un mél. de 100 gr. d'éth. malonique, 93 gr. d'éth. orthoformique, 128 gr. d'anhydride acét. et 7 gr. ZnCl^2 . L'ébullition doit durer 10 à 12 heures et il faut avoir soin de temps à autre de distiller ce qui passe à 110° pour éliminer l'acétate d'éthyle formé, qui abaisse le p. d'éb. du mél. Finalement on distille le liq., séparé de ZnCl^2 , dans le vide. — L'éth. éthoxyméthylène-malonique passe à 159-162° (11^{mm}), le résidu renf. un dérivé coumalique et de l'éther malonique). C'est un liq. incol., insol. dans l'eau, dist. à 279-281° (760^{mm}) de D. 1,0855 à 15°. Diss. dans AzH^3 conc., il se transf. en *ether amidométhylène-malonique*, crist. dans l'éth. add. de ligr. en gros pr. f. à 67°, comp. déjà décrit par Ruhemann et Morrell (*Bull.*, t. 14, p. 788). — L'éth. *anilido-méthylène-malonique* crist. en tabl. incol. f. à 50° (*Bull.*, t. 14, p. 1019).

— *L'éth. méthoxyméthylène-malonique* $\text{CH}_3\text{O}.\text{CH}=\text{C}(\text{CO}^2\text{CH}_3)_2$ crist. en aig. incol. f. à 46° ; dist. à 167° (20^{mm}). — *Ether oxyméthylène-malonique* $\text{HO}.\text{CH}=\text{C}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)_2$. Action de KOH alc. sur l'éth. éthoxylé et décomp. du sel de K par SO^4H^2 ét.

C'est une huile incol., peu sol. dans l'eau, dist. à $217-219^\circ$ sans décomp. notable; à $107-109^\circ$ (12^{mm}) $\text{D}_{20}=1,128$. Sa sol. alcool. est col. en r. foncé par Fe^2Cl^6 . Le sel de K crist. dans l'alc. ch. en pr. déliés. Le sel de Ba crist. en petites tables. Le sel de Cu ($4\text{H}^2\text{O}$) est un ppté crist. f. à 119° (hydraté), à 188° (anhydre). Le sel de Ag est un ppté crist. instable. — L'action de AzH^3OH (2,5 mol. sur l'éth. éthoxylé (1 mol) diss. dans l'alc. aqueux, d'abord à froid, puis au B.-M. fournit, après satur. par HCl , un comp. $\text{C}^6\text{H}^7\text{AzO}^4$ qui crist. dans l'alc. en aig. déliées; dans l'eau en aig. aplaties peu sol. à froid qui, chauffées lentem., f. à $160-165^\circ$ avec efferv. et chauffées brusquement vers $183-185^\circ$. C'est un acide monobas. dont le sel ammon. donne avec AzO^3Ag un ppté cristallin $\text{C}^6\text{H}^6\text{AzO}^4\text{Ag}$. C'est l'*isoxazolone- β -carbonate d'éthyle* $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}.\text{CO}.\text{CH}.\text{CH}$

$\begin{array}{c} \text{OC}-\text{O}-\text{Az} \\ | \\ \text{C}^2\text{H}^3\text{CO}^2-\text{CH}-\text{CAz} \end{array}$, isomér. avec le cyanomalonate mono-éthyl.

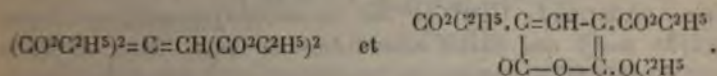
$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^3\text{CO}^2-\text{CH}-\text{CAz} \\ | \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array}$ car l'action de $\text{C}^2\text{H}^3\text{I}$ sur le sel de Ag ne donne

pas l'éth. diéthylque de Haller mais un isomère crist. en aig. f. à 46° , dans lequel le groupe éthylque ajouté doit être uni à Az , donc $\text{C}^2\text{H}^3\text{CO}^2.\text{C}=\text{CH}$

$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{O}-\text{Az}.\text{C}^2\text{H}^3 \end{array}$ car l'action de KOH en sépare de

l'éthylamine. L'éth. méthylque $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^4.\text{AzCH}^3$ crist. en pr. f. à $96-97^\circ$.

Méthényle-bis-malonate d'éthyle (dicarboxyglutaconate) et éthoxy-coumaline-dicarbonat d'éthyle

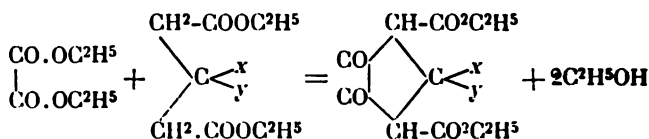


Le 2^e de ces comp. $\text{C}^{13}\text{H}^{16}\text{O}^7$ se rencontre dans les rés. de la prépar. de l'éther éthoxyméthylène-malonique; il crist. dans la ligr. chaude en aig. f. à 94° . Il résulte de l'action du malonate d'éthyle sodé sur le comp. éthoxylé (Guthzeit et Dressel (3), t. 3, p. 248 et t. 8, p. 141). Il se forme comme prod. interméd. l'éther méthénylque (dicarboxyglutaconique) $\text{C}^{13}\text{H}^{22}\text{O}^8$ qui se sépare à l'état de sel de Na d'où HCl sépare l'éther libre. Le sel de Cu crist. dans l'alc. en aig. d'un jaune vert, f. à 177° .

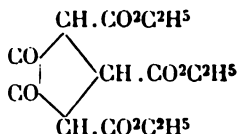
Pour les considérations théoriques qui terminent ce long mémoire, nous renverrons à l'original.

ED. WILLM.

Synthèses de combinaisons cycliques par l'éther oxalique;
W. WISLICENUS et Aug. **SCHWANHAEUSSER** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 297, p. 98-113; 12.8.97). — W. Wislicenus et Nassauer [*Bull.* (3), t. 14, p. 973] ont en vain cherché à obtenir une combin. quadricyclique par l'action de l'éth. oxalique sur l'éth. succinique. L'emploi d'éthers de la série glutarique permettait d'espérer arriver à une combin. pentacyclique



C'est ainsi que Dieckmann a obtenu, avec l'éther glutarique, l'éth.-1.2-dicétopentaméthylène-3.5-dicarbonique (*Bull.*, t. 12, p. 1042). En faisant réagir l'éth. oxalique sur l'éth. *tricarballylique*, en présence de $\text{C}^2\text{H}^5\text{ONa}$, en suspension dans l'éther, les auteurs ont obtenu l'éth. 1.2-dicétopentaméthylène-3.4.5-tricarbonique $\text{C}^{14}\text{H}^{18}\text{O}^6$, ou



L'éth. *isoallylène-tétracarbonique* a fourni le même produit mais avec élimin. d'éther carbonique; dans ce cas il y a formation du produit interméd. $\text{C}^{19}\text{H}^{27}\text{O}^{11}\text{Na}$ (*oxalisoallylène-tétracarbonate d'éthyle sodé*) qui paraît rester dissous dans l'éther et qu'un excès de $\text{C}^2\text{H}^5\text{ONa}$ décompose lentement en donnant la combin. disodique de l'éth. *dicétopentaméthylène tricarbonique* $\text{C}^{14}\text{H}^{16}\text{O}^8\text{Na}^2$ combin. qui se sépare tandis que l'éther carbonique reste dissous; il a été isolé.

On a cherché de même à obtenir un éther *dicétohexaméthylène dicarbonique* à l'aide de l'éth. oxalique et de l'éther *adipique* mais sans résultat. Il paraîtrait que l'éther oxalique ne peut pas conduire à une chaîne hexaméthylénique ou tétraméthylénique, mais seulement à un dérivé pentaméthylénique.

La sol. étherée d'où s'est séparée la combin. $C^{14}H^{16}O^8Na^2$ a été agitée avec de l'eau et la partie aqueuse, après avoir été acidulée de nouveau a été épuisée par l'éther. Cette seconde sol. étherée laisse par évapor. une huile qui cristallise en partie. Sa portion solide est l'éther dicétopentaméthylène-tricarbonique; la portion liquide est constituée par l'éther oxalisallylène-pentacarboni-

$CO^2C^2H^5.CO.CH.CO^2C^2H^3$
que $CO^2C^2H^5.CH^2-\dot{C}=(CO^2C^2H^5)^2$ que l'éthylate de sodium convertit en éther dicétopentaméthylène tricarbonique et qui par la distill. perd CO et donne l'éther propionylpentacarbonique qui distille à 197-200° (26^{mm}), et qui a été décrit par Bischoff et Emmert.

L'éther-1.2-dicétopentaméthylène-tricarbonique $C^{14}H^{18}O^8$, qui est le prod. ppal crist. dans l'alc. ch. en pr. incol. fus. à 122-123°, sol. dans l'alc., l'éther, etc., et dans les alcalis; insol. dans l'eau. Sa sol. alc. est colorée en rouge par $Fe^{2+}Cl^6$. Son dér. disodique $C^{14}H^{16}O^8Na^2$ s'obt. en dissolv. l'éther dans la soude à 20 0/0 et se dépose par refroid. en petits crist. renfermant 3,5H²O qui ne s'éliminent totalement qu'après qlqs jours à 120-130°. La combin. $C^{14}H^{16}O^8Ba + 1,5H^2O$ et la combin. calcique sont peu solubles.

$C^6H^5Az^2H=C \begin{smallmatrix} / \dots \\ | \\ \backslash \dots \end{smallmatrix}$
L'osazone $C^6H^5Az^2H=\dot{C} \begin{smallmatrix} / \dots \\ | \\ \backslash \dots \end{smallmatrix}$ crist. en aiguilles feutrées, sol. dans l'alc. et fus. à 163-164°. — L'action de l'o.-crésylène-diamine

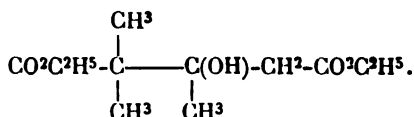
fournit le comp. $CH^3.C^6H^3 \begin{smallmatrix} < Az=C \begin{smallmatrix} / \dots \\ | \\ \backslash \dots \end{smallmatrix} \\ < Az=\dot{C} \begin{smallmatrix} / \dots \\ | \\ \backslash \dots \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$ qui crist. dans l'alc. en étoiles f. à 141-142° et qui donne avec HCl la color. des quinoxalines.

Le prod. de l'action de l'éther oxalique sur l'éther adipique est
 $CO^2C^2H^5.CH.(CH^2)^3.CO^2C^2H^5$
l'éther oxaladipique $\begin{smallmatrix} | \\ CO.CO^2C^2H^5 \end{smallmatrix}$, huile épaisse que la distill. dans le vide, à 200°, dédouble en CO et éther adipine-carbonique $C^{13}H^{22}O^6$, qui dist. à 192-193° (26^{mm}). L'acide adipine-carbonique $(CO^2H)^2CH.(CH^2)^3.CO^2H$ obt. par saponif. de l'éther crist. dans l'eau et f. à 139-140° en se dédoublant en CO² et ac. adipique.

ED. WILLM.

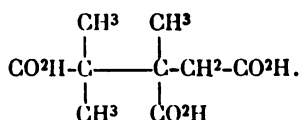
Synthèse de l'acide camphoronique inactif, William Henry PERKIN et Jocelyn Field THORPE (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 1169; 12.97, p. 1169-1194). — Les auteurs ont effectué la synthèse de

l'acide camphoronique inactif en partant du β -oxy- $\alpha\beta$ -triméthylglutarate d'éthyle (triméthyl-2.2.3-pentanol-3-dioate d'éthyle).

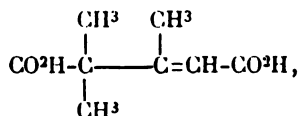


Ce composé a été obtenu de deux manières différentes : 1° par l'action de Zn sur un mélange d'acétoacétate d'éthyle et de bromoisobutyrate d'éthyle ; 2° en faisant réagir le bromacétate d'éthyle sur le diméthylacétoacétate d'éthyle également en présence du zinc.

L'oxytriméthylglutarate ainsi obtenu donne par l'action de PCl^5 , un dérivé chloré qui, par action de KCAz et hydrolyse subséquente du nitrile obtenu, fournit l'acide camphoronique inactif. La formule attribuée par Bredt à cet acide est ainsi vérifiée par la synthèse. L'acide camphoronique est donc l'acide triméthyltricarbalyle (triméthyl-2.2.3-pentanedioïque-méthylïque-3).



Les auteurs ont également étudié l'acide triméthylglutaconique (triméthyl-2.2.3-pentène-3-dioïque)

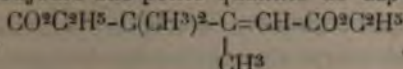


et l'ont transformé en le réduisant par addition de sodium à sa solution alcoolique bouillante, en $\alpha\beta$ -triméthylglutarique (triméthyl-2.2.3-pentanedioïque), qui s'est trouvé différent de celui que Balbiano a obtenu en partant de l'acide camphorique, ce qui confirme la constitution de l'acide de Balbiano :



Par l'action du sodium sur la solution de l'acide triméthylglutaconique dans l'alcool amylique bouillant, il n'y a pas réduction, mais formation de l'anhydride d'un acide isomère, acide iso-triméthylglutaconique. Il y aurait entre cet acide et son isomère les mêmes relations qu'entre les acides mésaconique et citraconique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Le β -oxy- $\alpha\alpha\beta$ -triméthylglutarate d'éthyle préparé en suivant les méthodes indiquées, bout à 168° sous 30 mm. et renferme toujours une petite quantité de $\alpha\alpha\beta$ -triméthylglutaconate d'éthyle



L'acide β -oxy- $\alpha\alpha\beta$ -triméthylglutarique (triméthyl-2.2.3-pentanol-3-dioïque) $\text{CO}^2\text{H} - \text{C}(\text{CH}^3)_2 - \underset{\text{CH}^3}{\text{C}}(\text{OH}) - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$ s'obtient en hydroly-

sant son éther par HCl dilué; il fond à 128°; il est sol. dans l'eau, insol. dans l'éther de pétrole.

L' $\alpha\alpha\beta$ -triméthyl- β -chloroglutarate d'éthyle (triméthyl-2.2.3-chloro-3-pentanedioïque) $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 - \text{C}(\text{CH}^3)_2 - \text{CCl}(\text{CH}^3) - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ bout à 139° sous 30 mm. Il perd facilement HCl pour donner le triméthylglutaconate d'éthyle, mais il a été impossible de le réduire.

L' $\alpha\alpha\beta$ -triméthyl- β -bromoglutarate d'éthyle se présente sous forme d'une huile jaunâtre, b. à 45° sous 18 mm.

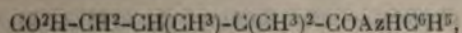
L'acide $\alpha\alpha\beta$ -triméthylglutaconique $\text{CO}^2\text{H} - \text{C}(\text{CH}^3)_2 - \text{C}(\text{CH}^3) = \text{CH} - \text{CO}^2\text{H}$ a été préparé par divers procédés; il fond à 148°, il s'unit au brome en donnant l'acide triméthyl dibromoglutarique f. à 169° en se déc., sol. dans la plupart des solv. org., insol. dans C^6H_6 et ligroïne.

L'anhydride iso-triméthylglutaconique f. 107° et crist. inaltéré dans l'eau.

Le dérivé anilidé correspondant $\text{C}^6\text{H}^{10} \begin{smallmatrix} \text{CO} - \text{AzH} - \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$ fond à 138° en donnant l'iso-triméthylglutaconanil $\text{C}^6\text{H}^{10} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^5$ f. à 148°.

L'acide iso-triméthylglutaconique est obtenu par ébullition de l'anhydride avec KOH aq. et acidification à 0° par HCl. A 133°, il se transforme de nouveau en anhydride; sa sol. aq. laisse déposer de l'anhydride quand on la soumet simplement à l'ébullition.

L'acide $\alpha\alpha\beta$ -triméthylglutarique (triméthyl-2.2.3-pentanedioïque) fond à 112°; il est sol. dans l'eau et la plupart des solv. org. Son anhydride fond à 39° et régénère l'acide par action de l'eau bouillante. Son dérivé anilidé



fond à 155°.

L' $\alpha\alpha\beta$ -triméthyl- β -cyanoglutarate d'éthyle n'a pu être obtenu que mélangé au triméthylglutaconate d'éthyle.

L'*acide i-camphoronique synthétique* fond à 168° en se décomp. il est identique à celui qui résulte de la comb. des isomères droit et gauche.

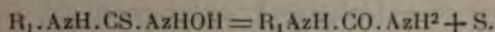
Son *anhydride* fond à 136-137°; son *dérivé anilidé* fond à 149°; les prop. de ces deux corps sont également identiques à celles des dérivés de l'acide camphoronique racémique. A. VALEUR.

Sur le nitrile azélaïque et la nonométhylènediamine;
V. SOLONINA (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 410; 1897, fasc. 6). — Le nitrile azélaïque $\text{CAz}(\text{CH}_2)_7\text{CAz}$ s'obtient en traitant par 2 p. de PCl_5 , 1 p. d'amide de l'acide azélaïque pulvérisé; le produit est purifié par des distillations répétées sous faible pression; le rendement est 60-70 0/0 du rendement théorique. Huile incolore, épaisse, ne se solidifiant pas à 20°; Eb. 195-196° sous 19-20 mm.; ins. dans H_2O ; sol. dans alcool, éther, benzène; saponifié difficilement, mais complètement, par KOH ou HCl concentré en donnant l'ac. azélaïque. La réduction du nitrile par le procédé de Ladenburg fournit la *diamine* correspondante $(\text{CH}_2)_9(\text{AzH}_2)_2$ (1-9 diaminononane). Cristaux blancs, F. 37°-37°,5; Eb. 258°-259°; absorbe H_2O et CO_2 ; à l'état liquide, fume à l'air; se comporte avec les réactifs comme l'hexaméthylènediamine, mais son chlorhydrate ne donne pas avec HgCl_2 de sel double peu sol. dans H_2O . — Le *chlorhydrate* $\text{C}^9\text{H}_{18}(\text{AzH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$ est sol. dans H_2O , peu sol. dans l'alcool froid; cristallise de l'eau en petits prismes et de l'alcool en petites aiguilles. Avec PtCl_4 il donne le *chloroplatinate* $\text{C}^9\text{H}_{18}(\text{AzH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$, poudre jaune cristalline. — Le *dérivé benzoylé* $\text{C}^9\text{H}_{18}(\text{AzHCOC}^6\text{H}_5)_2$, s'obtient par l'action de $\text{C}^6\text{H}_5\text{COCl}$, sur la sol. de diamine dans KOH; petits prismes, F. 118°,5. — La *dibenzène-sulfone-nonométhylène-diamide* $\text{C}^9\text{H}_{18}(\text{AzHSO}_2\text{C}^6\text{H}_5)_2$, obtenue par le procédé de Hinsberg, cristallise en prismes blancs, F. 74°; ins. dans H_2O , sol. dans KOH, sol. dans l'alcool, surtout à chaud. Traitée par AzO^3H (dens. 1,50) refroidi à 0° et contenant un peu d'urée, elle donne, lorsqu'on verse le mélange dans l'eau froide, la *dibenzène-sulfone-nonométhylène-dinitrodiamide* $\text{C}^9\text{H}_{18}[\text{Az}(\text{AzO}^2)\text{SO}_2\text{C}^6\text{H}_5]_2$; petites aiguilles blanches, brillantes; F. 86°-87°; se décompose avec explosion à une température plus élevée; ins. dans H_2O et KOH; sol. dans l'alcool chaud. — Par l'action de $\text{C}^6\text{H}_5\text{AzCS}$ sur la sol. étherée de la diamine, il se dépose la thio-urée correspondante $\text{C}^9\text{H}_{18}(\text{AzHCSAzHC}^6\text{H}_5)_2$ sous forme d'huile épaisse, se figeant en une masse solide; cristallise dans l'alcool bouillant en petites masses arrondies formées de cristaux assemblés; F. 104°,5; ins.

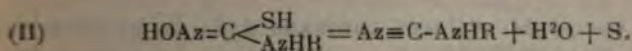
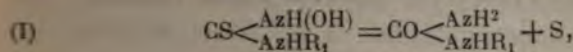
dans l'eau et l'éther; sol. dans l'alcool bouillant. — Si l'on chauffe au B.-M. une sol. dans HCl d'un sel de nonométhylènediamine avec un petit excès de KOCAz, on obtient la *nonométhylènediurée* $C^9H^{18}(AzHCOAzH^2)^2$; petites aiguilles blanches, F. 189°-190; ins. dans l'eau froide, un peu sol. dans l'eau chaude; un peu plus sol. dans l'alcool. — Avec le chlorhydrate d'hexaméthylènediamine et KOCAz, l'auteur a aussi préparé l'*hexaméthylènedi-urée* $C^6H^{12}(AzHCOAzH^2)^2$, cristallisant en aiguilles fusibles à 196°, peu sol. dans l'eau bouillante.

A. CORVISY.

Sur quelques dér. aliphatiques de l'oxythio-urée; C. KJEL-LIN et K. G. KUYLENSTJERNA (*Lieb. Ann. Chim.*, t. 298, p. 117-129; 29.9.97). — Voltmer a obt. par l'action du phénylsénévol sur l'hydroxylamine la *phényloxythio-urée* que la chaleur décomp. avec prod. de phénylcyanamide [*Bull.* (3), t. 6, p. 465]. Il a obtenu de même d'autres dér. arom., mais non les dér. aliphatiques corr. Ceux-ci s'obt. aisément avec l'hydroxylamine anhydre en sol. étherée. Ils sont instables, mais leur décomp. est différente :



La différ. s'explique si l'on envisage les dér. aliphatiques (R_1) comme des thiocarbamines et les dér. arom. comme des ac. imido-carbaminthioliques :



Cette interprétation est conforme aux propr. des deux séries de dér. — *Ethyl-oxythio-urée* $C^2H^5AzH.CS.AzHOH$. — L'hydroxylamine, diss. dans l'éther absolu, réagit énergiquement sur l'éthylsénévol; si celui-ci est aussi diss. dans l'éther, l'éthylloxythio-urée se sépare immédiatement en pr. incol. f. à 109°, sol. dans l'alc. et dans l'eau, peu dans l'éther. Solide, ce corps ne s'altère que lentement; mais sa décomp. est plus rapide en diss. — La *méthylloxythio-urée* $C^2H^6Az^2OS$ se sépare en tables hexag. f. à partir de 95° et déflagrant à 101°. — *Allyloxythio-urée* $C^3H^5AzH.CS.AzHOH$, se sépare de la sol. étherée en lam. nacrées f. de 85 à 120°. Au contact d'une baguette chaude, elles détonnent. Elle est beaucoup plus instable que les précéd. — *Diéthylloxythio-urée sym.* $C^2H^5-HAz.CS.Az(C^2H^5)OH$. Elle s'ob. par l'action de 1 mol. de

β -éthylhydroxylamine sur 1 mol. d'éthylsénévol; diss. tous deux dans l'éther. Elle se sépare sous forme d'une poudre crist. peu sol. dans l'éth. et dans l'eau, sol. dans l'alc. et crist. dans le benz., b. en tables clinorh. (mes. de M. Hedström). Elle est *très stable*; sa sol. alcool donne avec Fe^2Cl^6 une col. verte. Elle donne une *combin. argentique* $\text{Ag}.\text{SC} \leq \frac{\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^3)\text{OH}}{\text{AzC}^2\text{H}^3} 3\text{H}^2\text{O}$ en aig. soyeuses. La *combin.* $\text{C}^5\text{H}^4\text{Az}^2\text{OS}.\text{AuCl}^3$ forme des aig. incol. — La *diméthyl-oxythio-urée sym.* crist. en aig. ou en crist. volum. f. à 104° , très sol. dans l'alc., le chlorof., assez sol. dans l'eau et dans l'éther. — Sa comb. argent. crist. en aig. incol. Elle donne 2 combin. mercuriques, l'une en aig. incol., l'autre en pr. jaunes. Le *chloraure* $(\text{C}^3\text{H}^2\text{Az}^2\text{OS})^2.\text{AuCl}^3$ crist. en aig. — L'action de $\text{C}^2\text{H}^3\text{I}$ sur la diméthyl-oxythio-urée fournit une combin. assez instable, crist. en aig., d'*iodhydrate* $\text{HI}.\text{CH}^3\text{Az}=\text{C} < \frac{\text{SC}^2\text{H}^3}{\text{Az}(\text{OH})\text{CH}^3}$.

Allyléthyloxythio-urée $\text{C}^3\text{H}^3\text{AzH}.\text{CS}.\text{Az}(\text{OH})\text{C}^2\text{H}^3$. — Tables quadrang. f. à 66.67° , peu sol. dans l'éther, très sol. dans l'alc., le chlorof., le benz. b., obt. par l'action de la β -éthylhydroxylamine sur l'allylsénévol. — L'*allylméthyl-oxythio-urée* obt. d'une manière analogue crist. en pr. clinorh. incol. (mes. de Hedström). La *méthyléthyl-oxythio-urée* $\text{CH}^3\text{AzH}.\text{CS}.\text{Az}(\text{OH})\text{C}^2\text{H}^3$ crist. en aig. incol. f. à $114-116^\circ$. — L'*allylbenzyl-oxythio-urée* $\text{C}^3\text{H}^3\text{AzH}.\text{CS}.\text{Az}(\text{OH})\text{C}^7\text{H}^7$, prép. par l' α -benzylhydroxylamine et l'allylsénévol, est en petites aig. f. à $57-58^\circ$, assez instables.

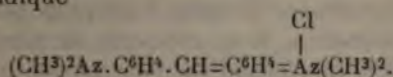
ED. WILLM.

Sur les composés sulfurés contenus dans la benzine de Grosnyi; C. CHARITCHKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 415; 1897, fasc. 6). — Les portions du naphte de Grosnyi bouillant à basse température (benzine) contiennent du S (0,0160/0 à 0,08 0/0 et possèdent une odeur désagréable que les réactifs ordinaires (SO^4H^2 et NaOH) n'enlèvent que très difficilement. L'auteur a traité par une sol. de HgCl^2 à 1 p. 100 les portions passant au-dessous de 90° , et il a obtenu des précipités contenant de 60,22 à 63,56 0/0 de Hg et 7,54 à 8,50/0 de S, dont la composition est voisine de $(\text{CH}^3)^2\text{S}.\text{HgCl}^2$: cependant, les propriétés de ce précipité diffèrent de celles de $(\text{CH}^3)^2\text{S}.\text{HgCl}^2$ et de celles des mercaptides; il est peu sol. dans l'alcool et il se décompose par HCl à chaud. Les portions passant au-dessus de 130° ne contiennent plus de S absorbable par HgCl^2 . Des faits observés, l'auteur conclut que les composés sulfurés contenus en quantités variables dans la

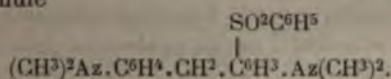
benzine de Grosnyi sont formés en majeure partie de sulfures de la série naphlénique avec une très faible proportion de sulfures d'alcoyles saturés.

A. CORVISY.

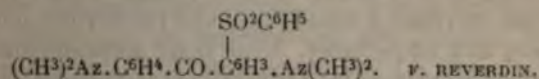
L'acide benzène-sulfinique comme réactif (II); O. HINSBERG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2803; 13.12.97). — L'auteur et Himmelschein ont observé précédemment (*Bull.*, t. 16, p. 1891) que l'acide benzène-sulfinique se combine avec les composés quinoïdiques pour donner des sulfones aromatiques. Pour vérifier encore ce fait, l'auteur a étudié l'action de l'acide benzène-sulfinique sur le tétraméthyl-diaminobenzhydrol, pour lequel on admet, en solution acide, une structure quinoïdique



Il a constaté qu'en faisant réagir l'acide benzène-sulfinique sur ce composé en présence d'un acide minéral, il se formait, en effet, une combinaison stable qui, d'après ses propriétés, doit correspondre à la formule



Cette substance, qu'on obtient très facilement, cristallise dans l'alcool en aig. blanches, F. 194°; elle se dissout à chaud dans l'acide acétique ou dans les acides minéraux étendus avec une couleur bleue, de même que le tétraméthyl-diaminobenzhydrol. Elle est très stable envers les acides et les alcalis, ce qui prouve bien que ce n'est pas un simple sel de l'acide benzène-sulfinique; enfin elle fournit, par oxydation, une cétone renfermant du soufre, probablement



Naphthylcarbamides; George YOUNG et Ernest CLARK (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 1200; 12.97). — α -Naphthylcarbamide $\text{CO} \begin{array}{l} \text{AzH} \cdot \text{C}^{10}\text{H}^7 \\ \text{AzH}^2 \end{array}$

Les auteurs ont préparé ce composé avec un rendement de 95 0/0, en ajoutant lentement une solution aqueuse de cyanate de potassium à une solution de chlorhydrate d' α -naphtylamine. Cette substance est presque insol. dans l'eau, sol. dans l'alc. et l'éther. Chauffée rapidement en tube capillaire, elle fond à 213-214°, puis se solidifie de nouveau pour fondre vers 280°. La mononaphtylcar-

banide est, en effet, transformée par la chal. en dinaphtylcarbamide.

α -Dinaphtylcarbamide $= \text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{AzH-C}^{10}\text{H}^7 \\ \text{AzH-C}^{10}\text{H}^7 \end{smallmatrix}$ — Otenue par l'action de la chal. sur le corps précédent. Elle est insol. dans l'eau ; elle crist. dans l'acétate d'amyle en aig. fus. 284-286°.

L' α -acétylnaphtylcarbamide $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{AzH-C}^{10}\text{H}^7 \\ \text{AzH-CO-CH}_3 \end{smallmatrix}$ fond à 214-215° et se dissout dans les sol. organiques.

L' α -benzoylnaphtylcarbamide $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{AzH-C}^{10}\text{H}^7 \\ \text{AzH-CO-C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ fond à 234-243°,5 ; elle est insol. dans l'eau, sol. dans l'alc. bouillant.

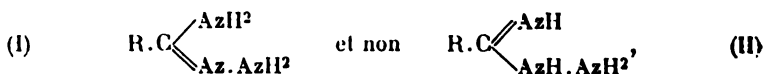
β -Naphtylcarbamide. — Ce comp. a été prép. par la même méthode que son isomère α . Il se comporte de même sous l'action de la chal. ; chauffé rapidement en tube capillaire, il fond à 213-215° et se transforme en β -dinaphtylcarbamide fus. 289-290°.

β -Acétylnaphtylcarbamide. — Aig. microscopiques fus. 202-202°,5, insol. dans l'eau, sol. dans l'alcool bouillant.

β -Benzoylnaphtylcarbamide. — Ce comp. s'obtient par l'action du chlorure de benzoyle sur la β -naphtylcarbamide ; il fond à 219-220°. Dans cette réaction il se fait également de la benzoylurée fus. 162-163°.

A. VALEUR.

Action de l'hydrazine sur les éthers imidés ; A. PINNER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 297, p. 221-271 ; 13.9.97). — Une partie des faits qui font l'objet de ce mémoire ont déjà été publiés. Ce sont ceux qui ont trait à la dibenzénylhydrazine et la benzénylhydrazine et dér. [*Bull.* (3), t. 12,, p. 486,964] ; à la mono- et à la ditolylènehydrazidine et dér. (t. 14, p. 319) et au dér. de l'éth. imido-furfurique (t. 14, p. 1109). Nous compléterons et nous rectifierons ce qui est relatif à ces dér. et nous renverrons, pour la partie théorique, aux notes antér. Nous nous contenterons d'indiquer que l'auteur représente les hydrazidines comme des dérivés amidés (I), et non comme des imides (II)



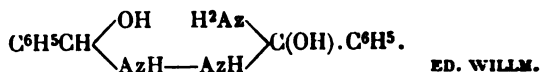
ce qui est d'accord avec les réactions générales. L'auteur admet qu'il se forme d'abord un prod. d'add. $\text{R.C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{AzH}^3 \\ \diagdown \text{AzH.AzH}^2 \\ \diagdown \text{OC}^3\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ qui perd alors HOC^3H^5 en empruntant H au groupe AzH.AzH^2 .

Benzénylhydrazidine $C^6H^5.C(AzH^2):Az.AzH^2$. — Cette base, très altérable à l'état libre, n'a pas été obt. pure. Le *piérate* f. à 163° . La *benzoylbenzénylhydrazidine*, qui doit se formuler $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown Az \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} HO \\ \diagdown Az \end{smallmatrix} C.C^6H^5$, donne un *bichlorhydrate* $C^{14}H^{13}Az^3O.2HCl$ et un chloraurate monobasique. Elle fond en se transforme en *triazol* $C^6H^5C \begin{smallmatrix} \diagup AzH \\ \diagdown AzAz \end{smallmatrix} C.C^6H^5$, dont le dér. *acétylé* se forme par l'action de l'anhyd. acét. — L'éthylidibenzénylhydrazidine ou *glyoxalène-dibenzénylhydrazidine* doit se formuler $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown Az^2=CH^2=Az^2 \end{smallmatrix} H^2Az \diagdown C.C^6H^5$. L'action de AzO^2Na , puis d'un acide, sur la benzénylhydrazidine, fournit le *phényltétrazol* de Lossen $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH-Az \\ \diagdown Az-Az \end{smallmatrix} \parallel$ qui fond à 215° en donnant la *diphényltétrazine* $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup Az-Az \\ \diagdown Az-Az \end{smallmatrix} C.C^6H^5$.

La *dibenzénylhydrazidine* $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown Az \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} H^2Az \\ \diagdown Az \end{smallmatrix} C.C^6H^5$, f. à 203° en perdant AzH^3 et donnant le *diphényltriazol* qui donne un composé argentique $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup AzAg \\ \diagdown Az^2 \end{smallmatrix} C.C^6H^5$, ppté grenu, f. 250° en se décomp. Si l'on opère en sol. azotique, on obtient de longues aig. du sel $C^{14}H^{10}AgAz^3.C^{14}H^{11}Az^3$ qui se décomp. à 170° .

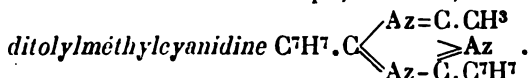
Diphényldihydrotriazol $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH \\ \diagdown Az-AzH \end{smallmatrix} > CH.C^6H^5$. — Les monohydrazidines en sol. alcaline s'oxydent à l'air pour donner, ce qu'on appelait autrefois des imidines et qui sont des dihydrotriazols. L'opération se fait lentement à froid; à chaud, la décomp. est plus profonde. Le diphényldihydrotriazol, obt. avec la benzénylhydrazidine crist. dans l'alc. en lamelles d'un gris jaunâtre, insol. dans l'eau, f. à 127° . C'est une base énergique. Le *chlorhydrate* $C^{14}H^{13}Az^3.HCl$ est en crist. grenus, f. à 220° . Le *nitrate* (+ $2H^2O$) crist. en aig. feutrées, f. à 98° avec décomp. Le dér. *diacétylé* $C^{14}H^{11}Az^3(C^2H^3O)^2$ crist. en pr. sol. dans l'alc., f. à 95° . Le diphényldihydrotriazol est dédoublé par HCl (à 10-12 0/0) au B.-M., puis à 150° , par fixation de $2H^2O$, en $C^6H^5.CO^2H + AzH^3 + H^2Az.Az = CH.C^6H^5$, qui devient à son tour $C^6H^5.CH:Az^2:CH.C^6H^5 + Az^2H^4$ (*benzalazine* de Cartius). — Les eaux-mères de la dihydrotétrazine ont une fois fourni à l'aut. un comp. crist. en pr. incol. transparents, très sol. dans l'alc., peu dans l'acétone, f. à 70° par un chauffage rapide, seulement à 131° lorsqu'on chauffe lentement, par suite de perte

d'eau. Ce prod. offre la comp. d'un dihydrate de dihydrotriazol, mais qui a sans doute pour constit. :



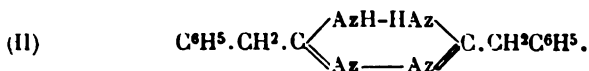
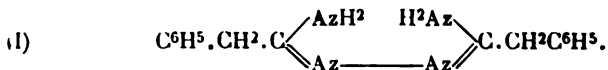
Même sujet ; A. PINNER (*Lieb. Ann. (Ch.)*, t. 298, p. 1 à 53 ; 29.9.97). — DÉR. DE L'ÉTH. P.-TOLÉNYLIMIDÉ. — *p*-Tolénylhydrazidine $\text{C}^7\text{H}^7 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{AzH}^2 \\ \diagup \\ \text{Az} \end{array} \text{AzH}^2$. — Ce comp. a déjà été étudié ainsi que ses ppaux dér. (t. 14, p. 319). Nous y ajouterons les faits suiv. : L'action de la formaldéhyde fournit la *diméthylène-tolénylhydrazidine* $\text{C}^7\text{H}^7 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{Az} \\ \diagup \\ \text{Az}^2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ \diagdown \\ \text{CH}^2 \end{array}$, aig. soyeuses, f. à 193°, peu sol. dans l'eau. —

La *toluyltolénylhydrazidine* $\text{C}^7\text{H}^7 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{AzH}^2 \\ \diagup \\ \text{Az} \end{array} \begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagdown \\ \text{Az} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}^7\text{H}^7$ crist. en pr. courts qui perdent H^2O à 120° et se convertissent en *ditolyltriazol*, f. à 248°. — L'anhydr. acét. b. transforme l'hydrazine en *méthyl-p-tolylacétyltriazol* $\text{CH}^3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{Az}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}) \\ \diagup \\ \text{Az} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}^7\text{H}^7$ qui crist. dans l'alc. ch. en pr. f. à 112°. — La *benzoyltolénylhydrazidine* se transf. à 120° en *phényltolyltriazol* qui fond à 170°. — Le tolyl-tétrazol (ac p.-tolyltétrazotique *loc. cit.*) est transf. par l'anhyd. acét. en *acétyltolénylamidine* $\text{C}^7\text{H}^7(\text{AzH})\text{AzHC}^2\text{H}^3\text{O}$ qui crist. dans l'alc. en lamelles fus. à 108° et qui, chauffés, se transf. à la longue en



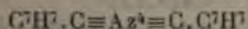
Benzényltolénylhydrazidine $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{AzH}^2 \\ \diagup \\ \text{Az} \end{array} \begin{array}{c} \text{H}^2\text{Az} \\ \diagdown \\ \text{Az} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}^7\text{H}^7$, obt. par l'action du chlorhydrate de tolénylhydrazine sur l'éther benzi-midique se transforme par la fusion en phényltolyltriazol f. à 170°.

DÉR. DE L'ÉTHÉR PHÉNYLACÉTIMIDÉ ; par A. C. GOEBEL. — L'action de Az^2H^4 sur cet éther-imide conduit, non à la monohydrazidine, mais à la *dihydrazidine* (I) ou à la *dihydrotétrazine* (II) :

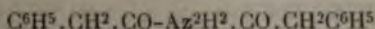


suivant que l'imide ou que l'hydrazine est en excès. — La *diphé-*

nylacéto-dihydrazidine $C^{16}H^{18}Az^4$ crist. dans l'al. aq. en lamelles jaunâtres, f. à 153° . Elle est monoacide; le *chlorhydrate* crist. en courtes aig. se ramoll. à 200° . Le *nitrate* est. en crist. grenus, f. à 115° avec décomp. — L'ac. acét. b. transf. cette base en *dibenzyl-triazol* $C^7H^7.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH \\ \diagdown Az^2 \end{smallmatrix} C.C^7H^7$ pptable par l'eau et crist. dans l'al. en lam. f. à 147° ; la *combin. argentique* est un ppté crist. — La *dibenzyl-dihydrotétrazine* $C^{16}H^{16}Az^4$, prod. par un gd excès d'hydrazine, est très oxydable et son p. de f. $158-160^\circ$ s'abaisse peu à peu, au contact de l'air, à 74° , p. de f. de la *tétrazine*



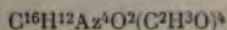
(pr. aplatis rouges). — L'*anhyd. acét.* transf. la dihydrotétrazine en *iso-dihydrotétrazine* $C^7H^7.C \begin{smallmatrix} \diagup Az - AzH \\ \diagdown AzH - Az \end{smallmatrix} C.C^7H^7$. L'HCl conc. produit la même transf. Pptée par CO^3K^2 , c'est une poudre grenue, f. à 162° , sol. dans l'al. et dans l'acétone, peu dans l'éther et dans l'eau. Le *chlorhydrate iso* est en crist. grenus; le *nitrate* crist. en pr. f. à 123° . Le *dér. diacétylé* crist. dans l'al. en aig. grisâtres, f. à 93° . — La form. de l'isodihydrotétrazine est accomp. de la form. de *diphénylacéthhydrazide*



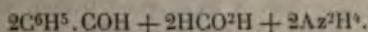
qui crist. en aig. f. à 231° .

DÉR. DE L'ÉTHÉR PHÉNYLOXACÉTIMIDÉ; J. COLMANN. — *Dioxybenzyl-dihydrotétrazine* $C^6H^5CH(OH).C \begin{smallmatrix} \diagup AzH - AzH \\ \diagdown Az - Az \end{smallmatrix} CCH(OH).C^6H^5$.

C'est le seul prod. de l'action de Az^2H^4 sur l'éther-imide de l'ac. phénylglycolique. Il crist. en aig. jaunâtres, f. à 193° , sol. dans l'al. ch., à peine dans l'eau, l'éther, le benz. Traité par l'anhyd. acét., il ne donne pas la comb. iso, mais le *dér. tétracétylé*



crist. grenus, f. à 203° — HCl le dédouble en



DÉR. DE L'ÉTHÉR IMIDOFURFURIQUE (Voir *Bull.*, t. 14, p. 1109).

DÉR. DE L'ÉTHÉR- β -NAPHTÉNYLIMIDIQUE; Alf. SALOMON. — β -Naphthylène-hydrazidine $C^{10}H^7.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown Az.AzH^2 \end{smallmatrix}$. Il suffit d'agiter un mél. de

sulfate d'hydrazine, de KOH et de chlorhydrate de l'éther-imide avec assez d'alcool pour dissoudre l'éther imide mis en liberté. Le mél. se prend en une bouillie épaisse qu'on traite par HCl ét., puis on ppte l'hydrazidine par KOH. Elle se ppte en lamelles rhombiques, très peu sol. dans l'eau, sol. dans l'alc., l'acétone, les acides. Elle commence à fondre à 160°, redevient solide, devient rouge et fond de nouveau avec décomp. vers 230°. Le *picrate* $C^{11}H^{11}Az^3.C^6H^3(AzO^2)^3O$ crist. dans l'eau b. en aig. f. à 202°. — L'ald. forinique la transf. en *diméthylène-naphté-nylhydrazidine* $C^{10}H^7.C \begin{smallmatrix} \diagup Az:CH^3 \\ \diagdown Az^2:CH^3 \end{smallmatrix}$, lam. jaunâtres, f. 277°. — La benzaldéhyde fournit la *benzylidène-β-naphténylhydrazidine* $C^{10}H^7.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown Az.Az=CH.C^6H^5 \end{smallmatrix}$, aig. aplaties, f. à 96°; son *picrate* est en aig. feutrées jaunes, f. à 175°. — La *cinnamylène-naphténylhydrazidine* $C^{10}H^7.C(AzH^2)=Az^2.CH.C^6H^7$ crist. en aig. f. à 170°; son *picrate*, peu sol. dans l'alc., f. à 180°. — L'action de l'anhyd. acét. seul sur cette hydrazidine, fournit la *naphtoylhydrazide* $C^{10}H^7.COAz^2H^3$, aig. f. à 186°; mais en présence de $C^2H^3O^2Na$, il donne le *méthylacétylnaphtyltriazol* $C^{10}H^7.C \begin{smallmatrix} \diagup Az(C^2H^3O) \\ \diagdown Az \end{smallmatrix} \backslash C.CH^3$, aig. incol. f. à 135°.

L'add. de AzO^2Na à une sol. d'hydrazidine dans HCl en sépare immédiatement le *β-naphtyltétrazol* $C^{10}H^7.C : Az^4H$ qui crist. dans l'alc. en pr. f. à 203° avec décomp. Le sel de AzH^4 crist. en lam. transparentes, f. à 210° en se décomp. Le sel $(C^{11}H^7Az^4)^3Pb$ crist. en tables rect. Le sel de *Ag* est amorphe. L'éther méthylique crist. dans l'alc. en aig. aplaties, f. à 112°; l'éther éthylique est en lam. f. à 55°.

La *dinaphténylhydrazidine* $C^{10}H^7.C(AzH^2)=Az^2=(H^2Az)C.C^{10}H^7$, obt. avec un excès d'éther-imide, crist. dans l'aniline en lam. jaunâtres qu'il f. à 246° en se transf. en triazol. Le chlorhydrate est dissocié par l'eau. Le nitrate est une poudre blanche f. à 122° avec efferv. — La *benzényl-naphténylhydrazidine* $C^{10}H^7.C(AzH^2)=Az^2=(H^2Az)C.C^6H^5$, obt. par la naphténylhydrazidine et l'éth. benzimidé, crist. en lamelles métalliques fus. à 217° avec transf. en *phénylnaphtyltriazol* $C^{10}H^7.C : Az^3H : C.C^6H^5$ crist. en pr. incol. — La *p-tolénylnaphténylhydrazidine* f. à 202° se transf. de même en *p-crésyl-naphtyltriazol*, dont le sel de *Agf.* à 190°. — Le *dinaphtyltriazol* $C^{10}H^7.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH \\ \diagdown Az^2 \end{smallmatrix} \backslash C.C^{10}H^7$ crist. en pr. f. à 222°; son dér. acétylé crist. en aig. f. à 187°.

Dinaphtyldihydrotétrazine $C^{10}H^7 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup AzH-AzH \\ \diagdown Az-Az \end{smallmatrix} C \cdot C^{10}H^7$. Son rendement est faible. Elle crist. dans l'ac. acét. en longues aig. orangées, peu sol. dans l'alc. f. à 246° (p. de f. de la tétrazine) et est très oxydable à l'air. Son *dér. acétylé* crist. en pr. incol. f. à 210°. Elle n'est pas modifiée par HCl, par suite sans doute de son insolubilité. La *dinaphtyltétrazine* $(C^{10}H^7 \cdot C)^2 Az^4$, qui résulte de son oxyd. à l'air, crist. en aig. aplaties rouges, sol. dans l'acétone, peu dans le benz., f. à 246°. La potasse alcool. la transf. en aig. jaunes ou incol. de *naphtylidène-naphtoylhydrazide* $C^{10}H^7 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown Az^2=CHC^{10}H^7 \end{smallmatrix}$ f. à 230°.

— *Dinaphtyldihydrotriazol* $C^{10}H^7 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup AzH \\ \diagdown Az \end{smallmatrix} AzH \cdot CH \cdot C^{10}H^7$. Il se prod. dans la prépar. de la naphténylhydrazidine et se forme aux dépens de celle-ci par oxyd. à l'air. Lamelles jaunes, f. à 240° avec décomp. Sol. dans l'ac. acét. chaud, à peu près insol. dans l'alc., l'éther, le benz., les acides et alcalis aq. Chauffé avec ac. acét. à 150°, il est dédoublé en ac. naphtoïque et *dinaphthalazine* $C^{10}H^7 \cdot CH : Az^2 : CH \cdot C^{10}H^7$, f. à 162°. Le *dér. acétylé* $C^{22}H^{12}Az^3(C^2H^3O)^2$ de l'hydrotriazol crist. dans un mél. de benz. et de ligroïne en crist. grenus, f. à 138°.

DÉR. DE L'ÉTHER P.-NITROBENZIMIDIQUE; GRADONWITZ. — Cet éther s'obtient à l'aide du p.-nitrobenzonitrile, par le procédé ord. Son chlorhydrate crist. en pr. volum. brillants, f. à 197° avec dédoublement en C^2H^5Cl et p.-nitrobenzamide. Le sulfate crist. en aig. très altérables. L'éther-imide libre est en étoiles f. à 78°. La *p.-nitrobenzimidine*, qui en dér. par l'action de AzH^3 , $(AzO^2)C^6H^4C(AzH^2)=AzH$, est en aig. f. à 215°, sol. dans l'alc. et l'éther. — L'action de l'hydrazine libre sur l'éther-imide libre fournit la *p.-nitrobenzénylhydrazidine* $(AzO^2)C^6H^4 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown Az \end{smallmatrix} AzH^2$ qui crist. dans l'alc. en aig. rougeâtres, f. à 195° avec efferv. Le picrate est en aig. f. à 177°. — Le *nitrophényltétrazol* $AzO^2 \cdot C^6H^4CAz^4H$ (action de AzO^2Na) crist. en aig. incol. f. à 219° en rougissant, peu sol. à fr. dans l'alc. et dans l'eau. — La *di-p.-nitrobenzénylhydrazidine* $AzO^2C^6H^4 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown Az \end{smallmatrix} H^2Az \cdot C \cdot C^6H^4 \cdot AzO^2$ crist. en petits crist. rhombiques rouges qui se décolorent vers 220° et fondent à 257°, point de fusion du triazol; ce dernier se forme aussi par l'action de l'ac. acét. Le *nitrate* $C^{14}H^{12}Az^6O^4 \cdot 2AzO^3H$ est une poudre jaune f. à 145° avec décomp. — HCl transf. la base en triazol. Ce dernier $(AzO^2C^6H^4 \cdot C)^2 Az^3H$ crist. en aig. incol. sublimables; son

dér. acétylé $C^{14}H^8Az^8O^4.C^2H^3O$ crist. en aig. f. à 237° . — La dihydrotétrazine $C^{14}H^8(AzO^2)^2Az^4H^2$ forme des aig. rouges f. à 215° qui se transf. par oxydation en tétrazine $C^{14}H^8(AzO^2)^2Az^4$, aig. aplaties, rouges, f. à 218° , sol. dans l'aniline, insol. dans l'alc., l'éther, etc.

ED. WILLM.

Dérivés azobenzéniques de la phloroglucine; Arthur George PERKIN (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 1154; 11.97). — L'auteur a préparé la *phloroglucinetriazobenzène* en ajoutant à une sol. de phloroglucine dans le carbonate de sodium dilué, un excès de sulfate de diazobenzène. On la purifie en additionnant d'alcool bouillant sa sol. chaude dans le nitrobenzène. On peut également l'obtenir par l'action du sulfate de diazobenzène sur une sol. alcaline de phloroglucine dis-azobenzène. Ce comp. est crist. en aig. mordorées, il se décomp. vers 300° , il est insol. dans les alcalis à froid. Il ne contient pas de groupes hydroxyles.

La *phloroglucine-orthotriazoanisol* se prép. de même au moyen de la phloroglucine et de l'orthodiazooanisol. Ce comp. crist. dans le nitrobenzène en aig., infus. au-dessous de 300° .

L'auteur a, en outre, prép. la *phloroglucine-disazobenzène-azométanitrobenzène* $C^6H^3O^3(C^6H^5Az^2)^2(C^6H^4Az^2AzO^2)$, en ajoutant le sulfate de diazométanitrobenzène à une sol. alcaline de disazobenzène phloroglucine. Cette substance crist. en aig. rouges, fus. à 290° en se décomposant, sol. dans $C^6H^5AzO^2$, presque insol. dans l'alcool.

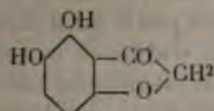
A. VALEUR.

La dulcine (*p*-phénétolecarbamide) et sa détermination; R. RUGGERI (*Ann. d. lab. delle Gabelle Roma*, t. 3, p. 138; mai 1897). — L'auteur donne d'abord l'historique et la préparation de la dulcine (sucrol), puis examine les différentes méthodes proposées pour la déterminer. L'auteur préconise le moyen suivant : Si l'on évapore au B.-M. de la dulcine avec une sol. de nitrate d'argent ou de chlorure mercurique, on observe une coloration violette qui devient encore plus intense si l'on chauffe à 160° . — Si l'on extrait ce résidu par de l'alc. bouill., on obtient une solution rouge vineux.

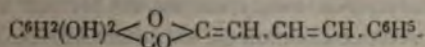
G. F. JAUBERT.

Sur la 3.4-dioxycinnamylidène-cumaranone; R. HALLER et St. v. KOSTANECKI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2947; 13.12.97). — Il résulte des recherches précédentes de l'un des auteurs et de ses collaborateurs (*Bull.*, t. 16, p. 772, 1459, 1671, 1688, et t. 18, p. 1091),

que les oxycétones simples renfermant un groupe chromophore $C=O$ se dissolvent dans les alcalis en jaune et se fixent sur mordant d'alumine en jaune et que les oxycétones non saturées renfermant deux chromophores voisins $C=O$ et $C=C$ donnent dans les mêmes conditions une nuance orange; les auteurs se sont alors demandés ce qu'il résulterait, au point de vue des propriétés tinctoriales, si l'on introduisait encore un groupe chromophore $C=O$ ou $C=C$ dans les oxycétones non saturées. La réunion de ces trois chromophores, soit un $C=O$ et deux $C=C$, ou deux $C=O$ et un $C=C$, peut donner lieu à des chromophores complexes différents; les auteurs se sont d'abord occupés des composés renfermant le chromophore triple $CO-C=C-C=C$ qu'ils ont préparés au moyen de l'aldéhyde cinnamique et des cétones et les ont comparés à ceux qui renferment un chromophore double seulement $CO.C=C$ et qu'on obtient par l'action de la benzaldéhyde sur les cétones. Cette étude leur a montré que les cinnamylindénecétones sont d'une nuance plus foncée et se rapprochent davantage du rouge du spectre que les benzalcétones correspondantes. Ce résultat les a engagés à chercher à préparer une matière colorante pour mordants renfermant le chromophore $CO-C=C.C=C$, afin de se faire une idée de la valeur de cette réunion de chromophores au point de vue de la synthèse de matières colorantes rouges. Ils ont choisi comme point de départ la 3-4-dioxycumarone



qui réagit sur les aldéhydes comme une cétone et qui fournit, grâce à ses deux hydroxyles en position ortho, des matières colorantes tirant sur mordants. En faisant réagir en solution alcoolique l'aldéhyde cinnamique sur ce composé, ils ont obtenu le 3-4-dioxy-cinnamylidène-cumarone



Cette substance se dissout dans H^2SO^4 conc. en rouge fuchsine, et dans les alcalis en violet, tandis que la 3-4-dioxybenzalcumarone s'y dissout en rouge. Elle teint le mordant d'alumine en nuance un peu plus rouge, mais la différence est insignifiante. Son dérivé diacétylé est en longues aig. jaunes, F. 176° ; son dérivé diéthoxylé est en aiguilles jaunes, F. 123° .

F. REVERDIN.

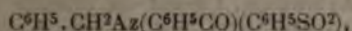
Sur l'application de la méthode de Hinsberg pour séparer les amines primaires, secondaires et tertiaires; V. SOLONINA (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 401; 1897, fasc. 6). — Ayant traité la benzylamine pure par le chlorure de l'ac. benzènesulfonique en présence de KOH, l'auteur a toujours obtenu, outre le produit $\text{C}^6\text{H}_5\cdot\text{SO}^2\cdot\text{AzH}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{C}^6\text{H}_5$ sol. dans KOH, une petite quantité du corps $\text{C}^6\text{H}_5\cdot\text{CH}^2\cdot\text{Az}(\text{SO}^2\cdot\text{C}^6\text{H}_5)^2$ ins. dans KOH, et dont la formation s'explique par une réaction secondaire



On obtient ce même corps en grande quantité en traitant une sol. alcaline de $\text{C}^6\text{H}_5\cdot\text{SO}^2\text{AzH}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{C}^6\text{H}_5$ par $\text{C}^6\text{H}_5\text{SO}^2\text{Cl}$, et le rendement sera d'autant plus grand que l'excès de KOH est moindre. Avec l'isobutylamine et l'isoamylamine on obtient des résultats analogues.

La *dibenzènesulfone-benzylamide* $\text{C}^6\text{H}_5\cdot\text{CH}^2\cdot\text{Az}(\text{SO}^2\text{C}^6\text{H}_5)^2$ cristallise dans l'alcool bouillant en petits prismes brillants; ins. dans H^2O et dans KOH, sol. dans l'alcool bouillant, dans l'éther, le benzène; F. 136°; chauffée à 160°-180° avec HCl conc., elle se décompose en benzylamine et ac. benzènesulfonique. — La *benzènesulfonisobutylamide* $\text{C}^6\text{H}_5\text{SO}^2\text{AzH}\cdot\text{C}^4\text{H}_9$ forme des cristaux blancs, sol. dans KOH, alcool, éther, benzène, presque ins. dans H^2O ; F. 53°. Pulvérisé et ajouté peu à peu à AzO^3H (dens. 1,50) refroidi à 0° et contenant un peu d'urée, ce corps se dissout, et la solut. versée dans l'eau froide abandonne une matière huileuse qui cristallise en masse; c'est la *benzènesulfonisobutylnitramide* $(\text{C}^6\text{H}_5\cdot\text{SO}^2\cdot\text{Az}(\text{AzO}^2)\text{C}^4\text{H}_9)$; cristaux aciculaires, ins. dans H^2O et KOH, sol. dans l'alcool; F. 62°. — *Dibenzènesulfonisobutylamide* $\text{C}^6\text{H}_5\text{Az}(\text{SO}^2\text{C}^6\text{H}_5)^2$. Cristaux blancs, aciculaires; ins. dans H^2O et dans KOH, sol. dans l'alcool, le benzène, F. 76°. — *Benzènesulfonisoamylamide* $\text{C}^6\text{H}_5\text{SO}^2\text{AzH}\cdot\text{C}^5\text{H}_{11}$; huile épaisse, incolore, sol. dans alcool, éther, benzène et sol. alcalines; ne se solidifie pas à -20°. — *Benzènesulfonisoamylnitramide* $(\text{C}^6\text{H}_5\text{SO}^2)^2\text{Az}(\text{AzO}^2)\text{C}^5\text{H}_{11}$; longs et gros cristaux aciculaires, sol. dans alcool, ins. dans l'eau et les alcalis; F. 46°5. — *Dibenzènesulfonisoamylamide* $(\text{C}^6\text{H}_5\text{SO}^2)^2\text{AzC}^5\text{H}_{11}$, cristaux blancs, ins. dans l'eau et les alcalis, sol. dans alcool, éther et benzène; F. 71°5. — Il résulte donc des faits observés par l'auteur qu'en appliquant la méthode de Hinsberg aux amines primaires, il est difficile d'éviter la réaction secondaire qui fournit, en petite quantité toutefois, les produits correspondant aux amines secondaires. — De la même façon, si l'on traite

par le chlorure de benzoyle une benzènesulfonamide monosubstituée en sol. alcaline, H est remplacé par $C^6H^5.CO$, et on obtient un produit ins. dans KOH de composition $(C^6H^5SO_2)(C^6H^5CO)AzR$. — *Benzoylbenzènesulfonebenzylamide*



cristaux aciculaires, ins. dans H^2O et KOH, sol. dans l'alcool et benzène; F. $70^{\circ}-71^{\circ}$. — *Benzoylbenzènesulfonisobutylamide* $C^4H^9Az(C^6H^5CO)(C^6H^5SO_2)$; cristaux blancs brillants, ins. dans H^2O et KOH, sol. dans alcool et benzène; F. $113^{\circ}-114^{\circ}$. A. CONVISY.

Sur les dérivés de la p.-amidodiméthylaniline; J. PINNOW et E. KOCH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2860; 13.12.97). — L'un des auteurs et Pistor ont observé précédemment (*Bull.*, t. 12, p. 788) que la p.-formylamidodiméthylaniline, chauffée avec l'iodeure de méthyle en solution dans l'alcool méthylique, fournit l'iodeure de pentaméthyl et de triméthyl-phénylènediamine par élimination du groupe formyle. Des recherches semblables, faites avec le dérivé acétylé, ont montré que le groupe acétyle résiste à l'action de l'iodeure de méthyle. En chauffant la p.-acétylamidodiméthylaniline en solution benzénique avec l'iodeure de méthyle pendant 10 heures au b.-m., en vase clos, on obtient un produit d'addition, F. 226° , $C^{11}H^{17}Az^2OI$, mais le groupe acétyle n'est pas éliminé. Si l'on remplace, dans la réaction ci-dessus, l'iode par le chlore et qu'on évapore avec HCl, on obtient le *chlorhydrate du chlorure de triméthyl-p.-amidophénylium* $Cl(CH^3)^3AzC^6H^4AzH^2.HCl$, lequel peut être utilisé pour la fabrication de matières colorantes azoïques; il est en cristaux brillants, F. 219° .

F. REVERDIN.

Sur les produits de réduction des nitrodiméthylanilines; E. NOELTING et E. FOURNEAUX (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2930; 13.12.97). — La m.-nitrodiméthylaniline dont les auteurs décrivent un certain nombre de sels, fournit par réduction, au moyen de KOH alcool. ou de l'amalgame de Na ou de Zn en présence d'un alcali en sol. alc., un mélange de m.-azoxy et de m.-azodiméthylaniline; traitée par un excès de l'un de ces derniers réducteurs, elle fournit la m.-hydrazodiméthylaniline. La m.-azoxydiméthylaniline se forme quantitativement quand on traite la m.-nitrodiméthylaniline par du méthylate de sodium en solution très concentrée; elle est en cristaux orangés, F. $88-89^{\circ}$. On l'obtient également en chauffant le bromhydrate de m.-azoxyaniline avec la quantité théorique d'alcool

méthylque. En traitant la m.-azoxyaniline d'un côté, la m.-azoxydiméthylaniline de l'autre, par un excès de CH_3I , on obtient un seul et même *iodométhylate* qui, traité par AgOH , donne une base ammonium se décomposant très facilement en alcool méthylque et m.-azoxydiméthylaniline. Quand on chauffe la m.-azoxydiméthylaniline avec 10 fois son poids de H_2SO_4 à 10 0/0 pendant 3 heures à 110° , elle se transpose entièrement en *oxyazodiméthylaniline*. La m.-azodiméthylaniline se prépare le mieux en exposant à l'air une sol. alc. chaude de m.-hydrazodiméthylaniline, l'oxydation se fait rapidement et quantitativement; ce composé est en aig. rouges, F. 118° . Quand on essaie de méthyliser la m.-azoaniline obtenue par réduction énergique de la m.-azoxyaniline, on obtient une induline soluble dans l'eau, de quelque façon que l'on procède. La m.-azodiméthylaniline donne, par méthylation, un *iodométhylate*, la base ammonium correspondante est encore plus instable que celle du dérivé azoxy.

La m.-hydrazodiméthylaniline se prépare en traitant la m.-nitrodiméthylaniline par un excès de Zn et d'un alcali en solution alcool., ou en traitant la m.-azodiméthylaniline par de l'amalgame de Na en excès; elle est en aig. blanches, F. $99-100^\circ$. Quand on traite la m.-hydrazodiméthylaniline par un acide minéral ou que l'on réduit la m.-azodiméthylaniline par $\text{Sn} + \text{HCl}$, on obtient une *tétraméthyl-diamidobenzidine*, F. $165^\circ, 5-166^\circ$ en même temps que des *tétraméthyl-diamidodiphénylines*; on n'a pas réussi à diazoter cette base; à froid il se forme toujours un brun Bismarck; quand on fait tomber goutte à goutte NaAzO^2 dans une solution bouillante très acide, du sulfate de la base, on obtient un corps qui, d'après ses propriétés, paraît être le phénol correspondant. Les diphénylines donnent des colorants analogues, mais plus intenses. Le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline donne, avec la base à froid, une indamine qui se transforme en une azine violette teignant le coton substantivement quand on en chauffe la solution au bouillon. Les diphénylines donnent, dans les mêmes conditions, un colorant bleu ne teignant pas le coton non mordancé. En méthylant la tétraméthyl-diaminobenzidine, on obtient, selon les conditions, différents *iodométhylates*, les bases *ammoniums* correspondantes étant instables, ne peuvent servir à la préparation de l'*octométhyl-diamidobenzidine*; on l'obtient en petite quantité en chauffant le bromhydrate de tétraméthyl-diaminobenzidine avec la quantité théorique d'alcool méthylque. La p.-nitrodiméthylaniline n'est attaquée que fort difficilement par les réducteurs faibles, car elle est peu soluble dans l'alcool; on ne peut pas limiter la réduction

comme avec le dérivé méta; on obtient toujours des mélanges de *p-azoxy*, de *p-azodiméthylaniline* et de *diméthyl-p-phénylène-diamine*; la *p-azodiméthylaniline* ainsi obtenue, de même que celle décrite par Fischer et Wacker, sont identiques à la *diméthyl-anilineazyline*.

F. REVERDIN.

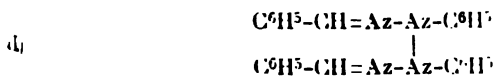
Sur le brun Bismarck (II); E. TAÜBER et F. WALDER [*D. ch. G.*, t. 30, p. 2899; 13.12.97 (voir *Bull.*, t. 18, p. 1274)]. — Depuis leur précédent mémoire, les auteurs ont eu connaissance de recherches faites par Kühle, en 1895, sur ce même sujet; ce dernier a préparé synthétiquement le triamidazobenzène et l'a aussi isolé de diverses marques commerciales du brun Bismarck; il considère la partie principale de cette matière colorante comme étant constituée par la *phénylène-disazo-m.-phénylènediamine*, sans cependant donner une preuve absolue pour confirmer cette opinion.

Les auteurs ont fait la synthèse de la *phénylène-m.-disazo-m.-phénylènediamine* et ils ont constaté que ce produit possédait les mêmes caractères que celui qu'on retire du brun Bismarck; cette base cristallise dans le benzène avec 2 mol. de benzène et fond à 118°; elle passe, par cristallisation, dans un mélange de benzène et de phénol en une modification plus foncée fondant à 136°. En résumé, il résulte des recherches des auteurs que la partie principale du brun Bismarck est constituée par la *phénylène-m.-disazo-m.-phénylènediamine*; que cette couleur renferme, en outre, de petites quantités de triamidobenzène et enfin, une ou plusieurs bases insolubles dans le benzène. Les auteurs poursuivent l'étude de la partie insoluble dans le benzène qui, étant donné le dégagement d'azote qui a lieu ordinairement dans la formation de la matière colorante, doit renfermer de l'oxygène.

F. REVERDIN.

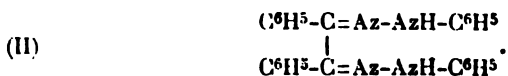
Action des chlorures d'acides sur les hydrotétrazones; Gaetano MINUNNI [*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 273; 30.9.97]. — I. *Constitution de la dibenzaldiphénylhydrotétrazone et sa transformation en osazone du benzile*. — Comme les travaux précédents du même auteur l'ont démontré, la dibenzaldiphénylhydrotétrazone ne réagit pas avec l'anhydride acétique ou le chlorure de benzoyle pour donner de dérivé acétylé.

C'est pour cela que l'auteur lui attribue la formule suivante :



L'auteur a démontré en outre que cette hydrotétrazone, de même que son isomère la déhydrobenzalphénylhydrazone, donnent toutes deux, sous l'action du chlorure de benzyle la même combinaison $(C^{14}H^{15}Az)^2$ F. 211°,5-212°,5, que l'on obtient en traitant la β -benzilozazone F. 225° par C^6H^5COCl .

L'action du chlorure de benzyle sur la dibenzaldiphénylhydrotétrazone varie suivant la température : 1° A basse température, l'hydrotétrazone (I) est transformée en osazone du benzile (II)



La dibenzaldiphénylhydrotétrazone I est un dérivé de la tétrazone :



L'auteur va chercher à préparer cette hydrazine double ;

2° A 80-85°, on obtient de nouveau la même osazone du benzile qui a été identifiée en la transformant en osotriazone ;

3° A 105-107°, les dérivés I et II donnent avec $C^6H^5.CO.Cl$ le dérivé $(C^{14}H^{10}Az)^2$ F. 211°,5-212°,5 ;

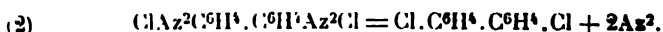
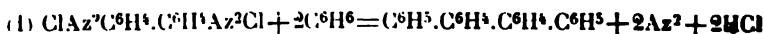
4° A 95-97°, le dérivé I donne un produit répondant à la formule $C^{28}H^{20}Az^3O^3$ qui crist. dans le benzène. F. 183-187° ;

5° A 90-95°, il se forme, outre les produits précédents, une nouvelle substance $C^{12}H^{11}Az^4O^4$, aiguilles blanches F. 165-168°.

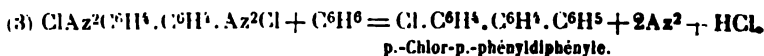
L'auteur démontre toutes ces transformations dans une série de tableaux (planche lithographiée).

G. F. JAUBERT.

Sur l'action du chlorure de tétrazodiphényle sur le benzène :
E. CASTELLANETA (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2799; 13.12.97). — En considérant le chlorure de tétrazodiphényle (dérivé de la benzidine) comme un chlorure de diazobenzène condensé, on pouvait supposer, par analogie avec les réactions de ce genre étudiées jusqu'ici, qu'en réagissant sur le benzène, il donnerait lieu à la formation de biphényldiphényle et de p.-dichlordiphényle



La constitution symétrique du chlorure de tétrazodiphényle permettait aussi de supposer qu'il se comporterait d'après l'équation suivante :



Les recherches de l'auteur ont montré que la réaction se passe d'après les équations 2 et 3; la présence du biphényldiphényle, qui se formerait en vertu de la première de ces équations, n'a pas pu être décelée dans les produits de la réaction. On a chauffé au b.-m. 70 gr. de chlorure de tétrazodiphényle avec 300 gr. de benzène en ajoutant 10 gr. de chlorure d'aluminium en poudre, jusqu'à ce que le dégagement d'Az et de HCl ait cessé. Après avoir distillé l'excès de benzène, on a fait bouillir le résidu avec HCl, lavé à l'eau, puis distillé sous pression réduite. On a obtenu, en fractionnant, des feuilletts brillants, F. 220-220°,5, de *p.-chlor-p.-phényldiphényle*, ainsi que du *p.-dichlordiphényle* F. 148°. Ce dernier a fourni par oxydation, au moyen de l'acide chromique, de l'acide *p.-chlorbenzoïque* F. 236°.

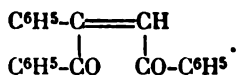
F. REVERDIN.

Sur l'amidoazimidobenzène; J. PINNOW et E. KOCH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2850; 13.12.97). — Nietzki et Prinz ont montré que lorsqu'on fait réagir l'acide nitreux sur l'amidoazimidobenzène, le groupe amido d'une molécule est diazoté et le dérivé diazoïque s'introduit en position ortho relativement au groupe amido, dans une seconde molécule. Comme, d'après Pechmann, le diazobenzène et l'acide nitreux réagissent d'une manière analogue, on devrait pouvoir introduire le groupe nitroso en position ortho relativement au groupe « diméthylamido », en faisant réagir l'acide nitreux sur le diméthylamidoazimidobenzène et celui-ci pourrait être considéré comme une combinaison de diméthylaniline et de triazol; il serait comparable à la diméthyl- β -naphtylamine, dans laquelle c'est la position α qui doit entrer en ligne de compte. Il en résulterait que le diazimidobenzène pourrait avoir une structure semblable à celle du phénanthrène. Les recherches n'ont pas confirmé cette hypothèse; l'acide nitreux réagit sur la diméthylamidométhylazimidobenzène pour fournir un dérivé nitré; ce composé peut donc être comparé aux anilines tertiaires *p.*-substituées que l'acide nitreux nitre en position ortho, relativement au groupe « diméthylamido ». Nous sommes obligés de renvoyer le lecteur à la partie expérimentale de ce mémoire pour la description de la préparation et des propriétés d'un grand nombre de dérivés de l'amidoazimidobenzène.

F. REVERDIN.

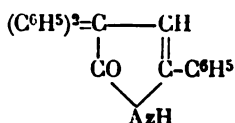
Dérivés résultant de l'action de l'ammoniaque et de la phénylhydrazine sur l' $\alpha\beta$ -dibenzoylcinnamène (anhydracétophénone benzile): Francis R. JAPP et Alfred TINGLE (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 1138; 11.97). — Japp et Miller ont obtenu le dibenzoyl-

cinnamène par la condensation du benzile avec l'acétophénone et lui ont attribué la formule



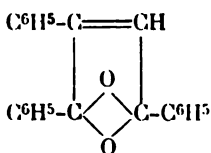
Les auteurs, en étudiant l'action de AzH^3 et de $\text{C}^6\text{H}_5\text{---AzH---AzH}^3$ sur ce corps, ont été amenés à proposer une autre formule de constitution.

L'ammoniaque donne la dibenzoylcinnamène-imide, déjà étudiée par Japp et Klingemann (*Ber.*, 1088, t. 21, p. 2936), qui se transforme avec la plus grande facilité, sous l'influence de la chaleur, en triphénylpyrrolone.

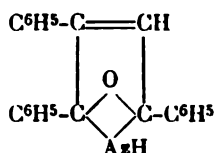


Les auteurs ont étudié l'action des oxydants et des réducteurs à la température ordinaire.

CrO^3 en sol. acétique, transforme la dibenzoylcinnamène-imide, en dibenzamide et dibenzoylcinnamène. La réduction, à froid, par le zinc en liqueur acétique fournit le triphénylpyrrol de Smith, f. 140-141°. De la formation de dibenzamide dans l'oxydation, les auteurs concluent à la présence du groupe $\text{C}^6\text{H}_5\text{---C---Az---C---C}^6\text{H}_5$ et proposent les formules suivantes :



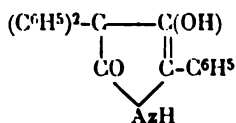
Dibenzoylcinnamène.



Dibenzoylcinnamène-imide.

Ces formules expliquent également la formation de triphénylfurane dans la réduction du dibenzoylcinnamène et celle du triphénylpyrrol dans la réduction de la dibenzoylcinnamène-imide.

Les auteurs se sont assurés que la triphénylpyrrolone ne donne point de dibenzamide à l'oxydation; ils ont obtenu un comp. crist. en aig. fus. à 163° et qu'ils considèrent comme une *triphényloxy-pyrrolone*

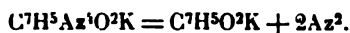


Traité par NaOH à l'ébullition, ce corps perd AzH^3 et fournit un mélange d'acides benzoïque et benzilique. Dans l'action de la phénylhydrazine sur le dibenzoylcinnamène, Japp et Klingemann ont obtenu, entre autres produits, un comp. $C^{28}H^{22}Az^2$. Les auteurs montrent que ce corps fournit, en petite quantité, à la distillation, le 1.3.4 triphénylpyrazol f. 183°.

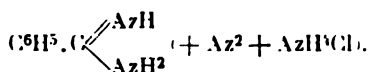
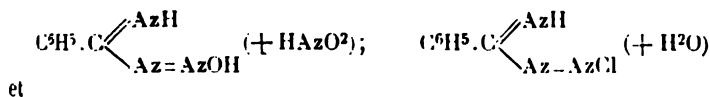
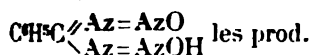
A. VALEUR.

Sur les acides tétrazotique, oxy- et dioxytétrazotique; W. LOSSEN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 297, p. 322; t. 298, p. 54 et 90; 13 et 29.9.97). — La série des mémoires qui suivent est précédée de quelques généralités sur ces trois classes d'acides. Elle fait suite à un mém. antér. (*Bull.* (3), t. 8, p. 38 à 41.)

ACIDES DIOXYTÉTRAZOTIQUES. — Leur décomp. a lieu quantitativement d'après l'équation : $R.CAz^4O^2H = R.CAz + Az^2 + AzO^2H$. Pour cert. sels organiques, AzO^2H formé agit en outre sur la base (l'aniline devient phénol). — Les sels à base forte se décomp. d'après l'équation :



Par cert. réactions, les acides dioxytétrazotiques peuvent régénérer l'amidine qui leur a donné naissance; ainsi l'action de HCl et de $2AzH^3$ donne successivement à partir de la benzénylamidine



Le p.-tolényltétrazotate de p.-tolénylamidine a fourni un isomère, nommé *rubamidine*. — Les ac. dioxytétrazotiques s'unissent directement aux amines, tandis que les autres comp. diazoïques donnent avec elles des comb. diazo-amidées. — En général, le reste $-Az^4O^2H$ est très instable et les tentatives pour bromurer, nitrer ou étherifier ces acides sont restées vaines.

ACIDES OXYTÉTRAZOTIQUES. — La réd. des acides dioxytétrazotiques fournit les acides oxy, mais ppalement les acides tétrazotiques. — Deux des ac. oxy-, sur 4 qui aient été étudiés, cristall. avec 1 mol. H^2O , ce sont les dér. benzénylique et p.-tolénylique qui ne peuvent pas être déshydratés sans se décomp. Ceux au contraire qui renferment le reste CAz^4OH dans la chaîne latérale sont très stables.

— Ils donnent des éth. stables, qui ne détonent qu'à haute tempér. — La saponif. de ces éthers ne fournit pas d'amine, mais cela ne prouve pas que le rad. alcoylé soit uni à O et non à Az. — Ils ne donnent pas d'ac. tétrazotiques par réduction.

ACIDES TÉTRAZOTIQUES. — Ils se forment par réd. des ac. dioxy- mais non exclusivement et il vaut mieux les préparer à l'aide des hydrazidines [Pinner (3), t. 12, p. 964]. — Ils sont plus stables que les ac. oxy. et dioxy — Leurs éthers s'obt. aisément par l'action des iodures alcool. sur leurs sels. ED. WILLM.

Sur l'acide benzényle dioxytétrazotique; W. LOSSEN et Max. GRONEBERG [*Lieb. Ann. Ch.* t. 297, p. 325-349; 13.9.97; voir *Bull.* (3), t. 8, p. 39]. — Le sel d'hydrazine ($C^7H^6Az^4O^2 \cdot 2Az^2H^4$) est un ppté crist. (tables hexag.) peu soluble, détonant violemment à 60° ou par frottement. Chauffé avec de l'eau ou de l'alcool, il se décompose avec dégag. d'Az (environ les 2/5 de l'azote total). Le résidu paraît renfermer le sel de AzH^3 , qui a à peu près la même comp., mélangé de sel d'hydrazine et du sel de *benzénylamidine* $C^7H^6Az^4O^2 \cdot C^7H^8Az^2$ petites tables quadr. détonant à 170°. — Le sel d'aniline $C^7H^6Az^4O^2 \cdot C^6H^7Az$ est une poudre jaunâtre qui crist. dans l'alcool en aig. détonant à 98°, insol. dans l'éther, peu sol. dans l'eau. Il est décomp. par l'eau bouil. d'après l'équation :



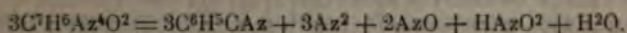
Le sel de *p.-toluidine* est une poudre dét. à 105°, crist. dans l'alc. en aig. L'eau b. le décomp. en donnant C^6H^5CAz, C^7H^7OH et $2Az^2$.

Un mél. équimol. de sel de K et de *sulfate de diméthylaniline* (en sol. aq.) ne donne pas de ppté, la sol. est acide; elle donne par ébullition un dég. de gaz, devient verte et aband. une mat. résineuse brune. A la distill. de la sol., il passe du benzonitrile et de la diméthylaniline et il reste une mat. poisseuse, de nature alcaline renf. une base de compos. $C^{24}H^{32}Az^4O$. — *Benzényldioxytétrazotate de phénylhydrazine*; c'est un ppté peu sol. qui crist. dans l'alc. en aig. déton. à 90°.

Réaction avec $FeCl^3$. — Le benzényldioxytétrazotate de K donne avec $FeCl^3$ un ppté brun-violet, sol. dans l'éther. Si on emploie 3 mol. $C^7H^6Az^4O^2K$ pour 1 mol. $FeCl^3$ et qu'on enlève le prod. brun par l'éther, la sol. aq. est incolore, mais donne par une nouvelle agitation avec l'éther une nouv. sol. étherée colorée, et ainsi plusieurs fois de suite. La mat. brune elle-même est légèrement explosive. Cette réac. est très sensible.

L'action de CH_3I sur le sel de Ag ne donne pas l'éther, mais un produit de décomp. $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Az}^3\text{O}^2$ qui est sans doute un produit complexe. — Le chlorure de benzoyle ne donne égal. que des prod. de décomp. ainsi que les tentatives de bromuration et de nitration.

Quoique instable, l'acide benzényldioxytétrazotique peut être mis en liberté de ses sels en sol. aq. par une quantité équiv. de SO^4H^2 , puis agitant la sol. avec de l'éther ou, mieux, avec de l'alc. amylique. En prés. de SO^4H^3 libre, l'acide se décomp. suivant l'équation :



Une petite portion se déd. en $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2\text{H}$ et 2Az^2 . — On a vu dans l'introd. de M. Lossen que l'ac. benzényldioxytétrazotique peut régénérer la benzénylamidine dont il dérive. ED. WILLM.

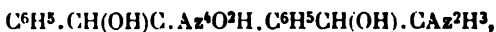
Acide p.-tolényldioxytétrazotique et ses sels; W. LOSSEN, Fr. HESS, C. KIRSCHNICK et Paul SCHNEIDER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 297, p. 349-370; 13.9.97). — *p.-Tolényldioxytétrazotate de tolénylamidine* $\text{C}^8\text{H}^8\text{Az}^4\text{O}^2.\text{C}^8\text{H}^{10}\text{Az}^2$. — On l'obt. par l'action de AzO^3H (à 63 0/0) sur un mél. de chlorhydrate de tolénylamidine (20 gr.) et de AzO^2K (38 gr.), en sol. aq. concentrées, et on le purifie par crist. dans l'eau ou l'alc. chauds. Ce sel détone à 190°. Il paraît dimorphe, lamelles orthorh. microscopiques ou pr. quadratiques. Traité par KOH alcool. il donne le sel $\text{C}^8\text{H}^7\text{Az}^4\text{O}^2\text{K} + \text{H}^2\text{O}$ qui se sépare et qui crist. dans l'eau ch. en crist. aciculaires ou en lamelles, suiv. la concentration. Ces crist. sont très explosifs, même humides. Leur sol. est décomp. à l'ébull., ou au soleil en Az et ac. p.-toluique. Le sel de AzH^3 est sol. dans l'eau et dans l'alc. et crist. en aig. qui déton. vers 130°. — Le sel de pyridine est un ppté crist. sol. dans l'eau et dans l'alcool, non dans l'éther. Les sels de Ba et de Ag, sont des pptés insol. — Cet acide se comporte comme l'ac. benzényldioxytétrazotique avec FeCl^3 . Il n'a pas non plus fourni d'éthers.

DÉCOMP. DU SEL DE K PAR HCl. — Cette décomp. peut, dans certaines circonstances, ne pas se faire en tolunitrile et dégag. de gaz, mais en donnant un composé qui, par suite de son instabilité n'a pu être analysé. Ce corps, que nous désignerons par P, est amorphe, jaune ou j.-vert, insol. dans l'eau qui le décomp. plus ou moins vite, ainsi que l'alcool et l'éther. Le chlorof. agit vivement sur P, avec dég. de Az et AzO; si l'on refroidit, il ne se dég. que

Az; le chlorof. dissout en même temps du tolunitrile et un peu d'ac. p.-toluique; la partie non diss. est surtout formée de *p.-tolényldioxytérazotate de p.-tolénylamidine*. La décomp. spontanée de P fournit les mêmes produits. — L'ammoniaque colore le ppté P au sein de son eau mère, en rouge, mais cette color. disparaît peu à peu et l'on obt. le *dioxytérazotate de tolénylamidine*. Si le ppté a été préalabl. isolé de son eau mère, l'ammon. très ét. le transforme en corps rouge, ayant la comp. élément. de ce sel de tolényladine, soit $C^8H^9Az^3O$; les auteurs le nomment *rubamidide*. Ce corps n'a pas pu être obt. crist.; il détone à 60-65°; il est insol. dans l'eau qui le décomp. lentement a fr. rapid. à 60-70°; en donnant du tolunitrile, Az^2 et H^2O ; l'alcool le dissout d'abord puis le décomp. ensuite avec form. de dioxytérazotate de tolénylamidine; l'éther agit de même mais sans le dissoudre. La décomp. spontanée de la rubamidide a lieu comme sous l'influence de l'eau. La rubamidide est peut-être de la *nitroso-p. tolénylamidine* $C^7H^7C \begin{smallmatrix} \diagup Az \\ \diagdown AzH^2 \end{smallmatrix} (AzO)$

ED. WILLM.

Acides phénylglycolenyl- et phényglyoxényldioxytérazotiques; W. LOSSEN et Franz BOGDAHN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 297, p. 371 à 380; 13.9.97). — L'imidéther et l'amidine de l'ac. phénylglycolique (ou phényloxyacétique) ont été obt. et décrits par C. Beyer [*Bul.* (2), t. 45, p. 595]. Pour préparer le *phénylglycolényldioxytérazotate de phénylglycolénylamidine*



on dissout le chlorhydrate d'amidine (1 mol.) dans 10^r d'eau à 30°, on y ajoute un peu de AzO^3H et 4 mol. de AzO^3K en alternant cette add. avec celle de AzO^3H (1 mol.). Après 24 h. on recueille le prod. et on le lave avec un peu d'alcool et d'éther. Le dioxytérazotate d'amidine est une poudre crist. insol. dans l'eau, très explosive. Comme prod. second. on obtient de l'azotate de *phénylglycolénylamidine* $C^8H^{10}Az^2O.AzO^3H$ qui se présente en crist. clinorh. f. à 154° en se décomposant.

L'ac. *phénylglycolényldioxytérazotique* n'a pas été obt. libre. Le sel de K, obt. par le sel d'amidine et KOH alc. est une poudre blanche, très explosive, qui peut crist. dans l'eau froide; à chaud, il y a décomp. Le sel de Ba ($C^8H^7Az^4O^3$)²Ba est un ppté cristallisable en rosettes. Le sel d'Ag est un ppté volum. Le sel d'aniline $C^6H^5Az^4(O^3).C^6H^7Az$ se ppté en lam. blanches, très altérables. — En traitant le sel d'Ag, add. d'éther anhydre par C^2H^5I , puis évap.

la sol. à l'abri de l'humidité, on a obt. un liq. épais ayant pour comp. $C^{10}H^{10}O^3$ peut-être l'ét. *phénylglyoxylique* $C^6H^5.CO.CO^2C^2H^5$.

Le sel de K est décomp. par l'ébull. en azote et *phénylglycolate de K*. — L'ac. libre se dédouble en *nitrile phénylglycolique*, azote AzO , AzO^3H et H^2O .

Acide phénylglyoxényldioxytétraazotique. — Le sel de pot. $C^6H^5CO.CAz^4O^3K$ s'obt. en oxyd. par MnO^4K le phénylglycolényldioxytétraazotate de K. 100 gr. d'eau en diss. 0^{gr}, 9, et la sol. est douce et astringente. Le sel de K crist. en longues aig. incol. qui dev. jaune vert par dessiccation. Le sel d'Ag est un ppté volumineux jaunâtre. — Le sel de K est décomp. par l'ébull. de la sol. aq. avec dég. d'Az, de AzO , de $CAzH$ et form. d'ac. benzoïque; ces deux derniers prod. résultent évidemment de la décomp. du nitrile benzoylformique $C^6H^5CO.CAz$, d'abord formé par l'eau.

ED. WILLM.

Acide β-naphtényldioxytétraazotique; W. LOSSEN et G. GRABOWSKI (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 297, p. 380-385; 13.9.97). — Cet ac. a été obt. à l'état de sel d'amidine par l'action de AzO^3K et de AzO^3H sur une sol. aq. de β-naphténylamidine. — La *naphténylamidine* $C^{14}H^{10}Az^2$ a été obt., il y a 20 ans, par Lohmann. Elle crist. dans le benz. en lam. incol., f. à 145° et se dédoublant ensuite en AzH^3 et naphtonitrile. Chauffée à 150° avec HCl conc. elle est convertie en ac. β-naphtonique $C^{14}H^8O^2$, f. à 182-184°. Traitée par le nitrite d'amyle, elle donne l'amide de cet acide, f. à 192°. — Le *nitrate* $C^{14}H^{10}Az^2.AzO^3H$ est peu sol. dans l'eau fr. Le *chloroplatinate* crist. en aig. jaunes, fus. à 216-217°. — Le β-naphtényldioxytétraazotate de naphténylamidine $C^{10}H^7.CAz^4O^3H.C^{10}H^7.CAz^2H^3$ crist. dans l'alcool ch. en aig. feutrées, très peu sol. dans l'éth. et dans l'eau fr., détonant à 180°. Le rendement est faible. Le sel de K crist. dans l'eau ch. en petites aig. jaunâtres, détonant par la chaleur et par le choc. Le sel d'Ag est un ppté très explosif.

ANISÉNYLAMIDINE. — Cette amidine n'a pas fourni d'ac. dioxytétraazotique. L'action de AzO^3H sur son chlorhydrate add. de AzO^3K , a fourni l'azotate d'anisénylamidine $C^8H^{10}Az^2O.HCl + H^2O$, aig. fus. à 181°, peu sol. dans l'eau fr. — L'add. de nitrite d'amyle à une sol. alcoolique acide de chlorhydrate d'anisénylamidine, a fourni un comp. crist. en pr. vitreux, f. à 228-229°, n'ayant aucun des caractères des dioxytétraazotates.

ED. WILLM.

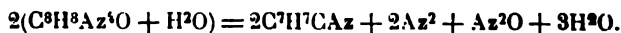
Sur l'acide benzényloxytétraazotique; W. LOSSEN et Fred. FUCHS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 298, p. 55 à 67; 29.9.97). — Cet ac. $C^6H^5.CAz^4.OH$ a déjà été décrit p. Cl. Lossen [*Bull.* (3), t. 8, p. 40].

Il crist. dans l'éther add. d'un peu d'alcool en longs crist. hémihédres clinorh. (mesures de Hecht) fus. à 170°. Ces crist. renf. 1 mol. H²O. Crist. dans l'ac. acét. pur, il est en flocons anhydres. Les alcalis et les agents réd. (Hg²Na) sont sans action sur cet acide, ainsi que SO⁴H² et HCl étendus. Mais HCl conc. la décomp. en donnant C⁶H⁵CAz et C⁶H⁵CO²H. SO⁴H² conc. le dissout sans dégager de gaz, mais au delà de 130° la décomp. commence et le dégag. de gaz ne cesse qu'à 185°. En saturant la sol. par BaO²H², filtrant, concentrant et ajoutant de l'alcool, on obt. un ppté cristallin de m.-sulfobenzoate de Ba, qui séché à 110° renf. C⁶H⁴ $\begin{smallmatrix} \text{CO}^2 \\ \text{SO}^2 \end{smallmatrix}$ Ba + H²O.

L'ac. azotique de D 1,53, donne à froid de l'ac. m.-nitrobenzoïque. — Cl. Lossen a déjà décrit quelques benzényloxytétrazotates; les auteurs font connaître les suiv. : C⁷H⁵Az⁴ONa + H²O est très sol. dans l'eau. Le sel (C⁷H⁵Az⁴O)²Ca + 3H²O se dépose par la concentr. en crist. cubiques, sol. dans l'eau et dans l'alcool. Le sel de Co (+ 2H²O) est en crist. mamelonnés sol. dans l'eau et dans l'alc. Le sel de Cu (+ 3H²O) se ppté en aig. microsc. — L'éther C⁷H⁵Az⁴O.C²H⁵ est une huile incrist. Il est décomp. par HCl sans prod. d'éthylamine. L'éth. méthylique crist. en fines aig. f. à 40°; on ne peut le distiller, car il détone violemment. Dissous dans AzO³H, dans un mél. réfr., il donne l'éther mononitré qui se dép. en flocons par l'add. d'eau glacée. Insol. dans l'eau, ce dér. se diss. dans l'éth. et dans l'alc. ch. dans lequel il crist. en aig. f. à 118°, C⁷H⁴(AzO²).Az⁴OCH³; il détone par la chaleur. La réd. du dér. nitré par Sn et HCl fournit le dér. amidé C⁷H⁴(AzH³).Az⁴OCH³, sol. dans l'alc., l'éth., l'eau chaude, d'où il crist. en aig. f. à 110° et détonant à une temp. plus élevée.

ED. WILLM.

Sur l'acide p.-tolényloxytétrazotique; W. LOSSEN et Paul SCHNEIDER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 298, p. 67-78; 29.9.97). — On le prépare en réduisant par Hg²Na une sol. conc. de p.-tolényldioxytétrazotate de K et pptant par HCl. Il est sol. dans l'alc., très peu dans l'eau fr., un peu plus dans l'eau ch. et dans l'éther. Il crist. dans l'eau en aig. incol.; dans l'alc. éthéré en pr. brillants, f. à 172° en détonant et renf. C⁸H⁷Az⁴OH + H²O; on peut le sécher à 120° dans un courant de CO² mais non dans l'air. Il s'altère à la longue. Déshydraté, il est très instable. — La chaleur décomp. cet ac. d'après l'équation :



HCl conc. ne décomp. que partiell. à 155° l'acide oxytétrazotique

avec form. de tolunitrite. SO^4H^2 conc. ne le décomp. qu'à 170-180°. L'ac. azotique est plus actif; l'ac. concentré le décomp. à froid, l'ac. ét. à 40-50°, avec dégag. gaz. et form. d'ac. p-toluique. Chauffé avec AzH^3 alcool., il donne du toluate d'amm.

Le *p-tolényloxytétraazotate de K*, $\text{C}^8\text{H}^7\text{Az}^4\text{OK}$ est sol. dans l'eau et dans l'alc., insol. dans l'éther. Le *sel de Na* ($+1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$) crist. en fines aig. Le *sel* $(\text{C}^8\text{H}^7\text{Az}^4\text{O})^2\text{Ba} + 3\text{H}^2\text{O}$ crist. par refroid. Le sel de Co crist. en petits crist. roses, avec $2\text{H}^2\text{O}$. Le sel de Cu se ppté en petits crist. verts, sol. dans l'eau, insol. dans l'alc. Le *sel d'Ag* est un ppté blanc. L'éther $\text{C}^8\text{H}^7\text{Az}^4\text{OC}^2\text{H}^3$ est liquide. L'éth. méthylique est en petits crist. incol. f. à 44°.

Dans la prépar. de l'ac. oxytétraazotique on a obt. une fois, en saturant la liq. alcal. par HCl, un ppté renfermant du nitrile toluique et un nouvel acide sol. dans l'eau ch., l'alcool, l'éther, fus. à 154° avec dégag. de gaz. Cet acide a pour comp. $\text{C}^8\text{H}^9\text{Az}^3\text{O} + \text{H}^2\text{O}$. Le sel de calcium $(\text{C}^8\text{H}^8\text{Az}^3\text{O})^2\text{Ca} + 3\text{H}^2\text{O}$ est sol. Le *sel d'Ag* est un peu sol. dans l'eau ch., l'alcool, l'éther, et renf. $2\text{H}^2\text{O}$. — Cet acide pourrait résulter de l'action de AzO^2H sur l'ac. oxytétraazotique, avec élim. de 2AzO ou par l'action de H^2O sur 2 mol. d'acide, avec sépar. de Az^2O , mais l'expér. n'a pas confirmé ces prévisions et l'ac. en question n'a été obt. qu'une fois.

ED. WILLM.

Sur l'acide phénéthylénoxytétraazotique; W. LOSSEN et Ern. KAMMER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 298, p. 78-88; 29.9.97). — Il a préparé en réd., par Hg^2Na , le *phénéthylène-dioxytétraazotate de K* (Cl. Lossen, t. 3, p. 40; les auteurs donnent quelques détails sur la prépar. de ce sel). La sol. alcaline doit être traitée par une quantité exacte de HCl, un excès de cet ac. rediss. l'acide oxytétraazotique, qui se dépose en aig. feutrées jaunes; on obt. des crist. un peu plus volum., par cristall. dans l'éther add. d'éther de pétrole. L'ac. *phénéthylène-oxytétraazotique* $\text{C}^6\text{H}^5\text{.CH}^2\text{.CAz}^4\text{OH}$ fond à 135° puis détone, il est sol. dans l'eau ch. et dans l'alcool, peu dans l'éther. Il est très stable. Les alcalis à 250° le transf. en ac. phénylacétique. HCl conc. est à peu près sans action à 155°. SO^4H^2 conc. fournit, après saturation par la baryte, du sulfophénylacétate de Ba, $\text{C}^6\text{H}^5\text{<}\frac{\text{CO}^2}{\text{SO}^2}\text{>Ba} + 4\text{H}^2\text{O}$. — Le *phénéthylénoxytétraazotate de Ag* est un ppté amorphe, fus. à 73° et explosif. Le *sel* $(\text{C}^8\text{H}^7\text{Az}^4\text{O})^2\text{Cu} + 3\text{H}^2\text{O}$ se ppté en flocons bleus, se décomp. déjà à 100°. Les sels de Na et de Ba sont déliq. — Le sel d'ammonium crist. dans l'éther en fines aig., dans l'eau en faisceaux

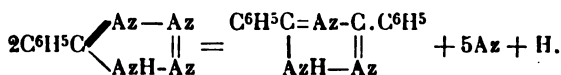
d'aig. f. à 175°, puis détonant. Le *sel d'aniline* $C^8H^8Az^4O.C^8H^7Az$ est sol. dans l'al., peu dans l'eau et dans l'éther et crist. en petites tables f. à 142°. Le *sel de phénylhydrazine* obt. en sol. étherée est un ppté crist. f. à 157°,5. L'*éth. méthylique* $C^8H^7Az^4OCH^3$ est un liquide très explosif. Traité par AzO^3H (D. 1,53), il donne un dér. nitré $C^8H^6(AzO^3)Az^4OCH^3$ qui est également oléagineux.

ED. WILLM.

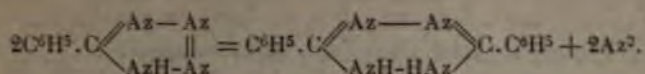
Acide phénylglycolényloxytétrazotique ; W. LOSSEN et Franz BOGDahn (*Lieb. Ann. Chim.*, t. 298, p. 90-92). — On réduit le dioxytétrazotate de K, en sol. à 65°, par Hg^2Na et on ppte par HCl. L'ac. phénylglycolényloxytétrazotique est sol. dans l'éther, peu dans l'al. et dans l'eau ch., insol. dans l'eau fr. Ses crist. $C^6H^5.CH(OH).CAz^4OH$ sont anhydres et f. à 141°. Le *sel de Ag.* est un volume ppté blanc ; le *sel de Ba* $(C^8H^7Az^4O^2)^2Ba$ crist. en lam. octogonales non explosives.

E. WILLM.

Sur l'acide benzényltétrazotique ; W. LOSSEN et Franz STATIUS (*Lieb. Ann. Chim.*, t. 298, p. 91-105 ; 29, 9.97). — On a vu dans quelles circonstances l'ac. dioxytétrazotique est réd. en ac. tétrazotique [Cl. Lossen (3), t. 8, p. 40], mais il est toujours mélangé d'ac. oxytétrazotique. On l'obt. aussi par la décomp., sous l'influence d'une chaleur ménagée, de l'ac. oxytétrazotique, mais il est préférable de le préparer par la *benzénylhydrazidine* [Pinner, *Bull.* (3), t. 12, p. 965]. — Ses propr. ont déjà été étudiées par Cl. Lossen (*Bull.*, t. 8, p. 41). — Le *sel de sodium* $C^7H^5Az^4Na + 3H^2O$ crist. en lamelles réfringentes, déliquesc. Chauffé, il se boursoufle et brûle comme flamme fuligineuse. Il se déshydrate à 150°. — Le *sel* $(C^7H^5Az^4)^2Ca + 4H^2O$ est très sol. dans l'eau ; l'éth., le sépare de sa sol. alcool. en pr. microscop. Le *sel de Cu* (anhydre à 100°) est un ppté bleu. Le *sel de AzIP* crist. en lamelles. — L'*éther* $C^7H^5Az^4CH^3$ crist. dans l'al. étheré en pr. f. à 40°. HCl conc. le décomp. partie en acide tétrazotique et CH^3Cl , partie d'une manière plus complexe, avec form. de AzH^4Cl et de AzH^3CH^3Cl . — La décomp. lente de l'ac. benzényltétrazotique par la chaleur au contact de l'air (peu au-dessus de 213°, son p. de f.), fournit du *diphényltriazol* et un peu de *diphényltétrazine*. Le 1^{er} est formé d'après l'équation



La seconde est sans doute due à l'oxydation à l'air de la diphényldihydratétrazine formée d'après l'équation



La décomp. brusque est tellement violente qu'il ne faut opérer que sur 0^{sr},5 à 1^{sr} de mat. En opérant dans un app. spacieux pour retenir les produits formés et examinant ceux-ci, on a trouvé qu'ils paraissaient être formés surtout de benzonitrile et de diphényltriazol ; il se forme également un prod. vert dont la nature n'a pas été établie.

Acide bromobenzényltétrazotique C⁷H⁵BrAz⁴. — La bromuration en sol. sulfocarbonique s'effectue lentem. à 100-130°. Après dessic. du contenu des tubes, traitement par NaOH et pptation par HCl on obtient l'acide bromé qui, lavé à l'eau, l'alc. et l'éth., cristallise dans l'alc. faible et chaud en pr. aplatis jaunâtres fus. à 265°.

L'action de AzO³H (D=1.55) sur cet ac. tétrazotique est nulle à froid ; à chaud, il se forme de l'ac. *m. nitrobenzoïque*, mais la nitration réussit par l'emploi du mél. nitrosulfurique (10^{cc}AzO³H et 15^{cc}SO⁴H²) qui dissout l'ac. tétrazotique à une douce chaleur. La sol. versée sur de la glace après 15 jours donne un ppté crist. d'ac. *nitrobenzényltétrazotique* C⁶H⁴(AzO²)CAz⁴H très sol. dans l'alcool, moins dans l'éther, peu dans l'eau, fr. et fus. à 145° ou dans l'eau chaude, Le sel de Ba (+ 3H²O) est sol. dans l'alc. et se sépare amorphe de sa sol. aq. chaude. Le sel de Ag est un ppté gélatineux.

ED. WILLM.

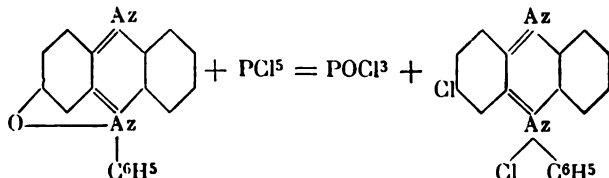
Sur l'acide p.-tolényltétrazotique ; W. LOSSEN et G. KIRSCHNICK (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 298, p. 105-107 ; 29.9.97). — On l'a préparé en réd. l'ac. dioxytétrazotique par Hg²Na, puis saturant par HCl et faisant cris. dans l'alc. Cet ac. tétrazotique C⁸H⁷Az⁴H crist. en petites aig. f. à 248°, insol. dans l'eau, sol. dans l'alc. ch. Le sel C⁸H⁷Az⁴Ag est un ppté blanc. — Traité par HCl conc., il paraît donner de l'ac. p. toluïque et de la p. toluidine. ED. WILLM.

Sur l'acide anisényltétrazotique ; W. LOSSEN et James COLMAN (*Lieb. Ann. Chim.*, t. 298, p. 107-116 ; 29.9.97). — L'anisénylamidine ne donnant pas d'ac. dioxytétrazotique, on a recours pour obt. l'ac. anisényltétrazotique à la réaction de Pinner : add. de AzO³H conc. à un mél. d'hydrazidine et de nitrite en sol. refr. à 0°. — L'ac. anisényltétrazotique CH³O.C⁶H⁴.CAz⁴H est

peu sol. dans l'eau ch. et dans l'éth., sol. dans l'alc. et crist. en aig. incol. f. à 228°. Le sel $C^8H^7Az^4OK$ est en longues aig. Le sel de AzH^4 crist. dans une atm. de AzH^3 en grandes lames. Le sel $(C^8H^7OAz^4)_2Ba$ crist. dans l'alc. en tables quadrat. Le sel de K donne des pptés avec les sels de Zn, Hg, (Hg^2) , Zn, (Fe^3) , Co, Cu, non avec les sels de Mg. — L'éth. méthylque $C^8H^7OAz^4CH^3$ est sol. dans l'eau ch., l'alc., l'éth.; il fond à 93°. Sa décomp. par HCl n'est pas nette. L'éth. éthylique f. à 62° et crist. en aiguilles. — La décomp. de l'ac. par la chaleur fournit un comp. qui crist. dans l'alc. par add. d'eau en lames f. à 183° et qui ont pour compos. $C^{16}H^{15}O^3Az^3 + H^2O$; c'est le triazol corresp. qui, comme le diphényltriazol, renf. 1 mol. H^2O . — En chauffant pendant un instant à 100° une sol. de 1^{er} d'ac. anisényltétrazotique dans 6^{ce} AzO^3H de $D=1.4$, puis le versant dans de l'eau froide, on obt. l'ac. nitranisényltétrazotique $C^8H^7(AzO^2)OAz^4 + H^2O$ qui crist. dans l'eau ch. en fines aig. jaunes, f. à 203°. Le sel de Ba (+ 3 H^2O crist., par refroid., en larges lames. En faisant agir AzO^3H plus longtemps, on obt. l'ac. nitranisique. L'ac. amidanisényltétrazotique $C^8H^7(AzH^3)OAz^4 + H^2O$, obt. en réd. l'ac. nitré par $SnCl^2$, crist. en aig. f. à 228°, sol. à chaud dans l'eau et dans l'alcool, non dans l'éther. Il donne un chlorhydrate crist. en aig. microsc. Le sel de K, très sol. dans l'eau, crist. dans l'alc. add. d'éther, en longues aig. renf. $C^8H^6(AzH^3)Az^4OK + H^2O$.

ED. WILLM.

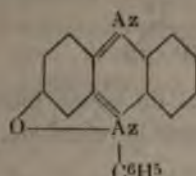
Sur les sels du phényl- et du naphtylphénazonium, etc.; F. KEHRMANN et W. SCHAPOCHNIKOF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2620). — Les auteurs entrent tout d'abord dans certaines considérations théoriques relatives à l'action des amines grasses et aromatiques ainsi que les alcalis sur les sels de phénylphénazonium et du phénylnaphtazonium. Ils admettent aussi que l'action de PCl^5 sur l'aposafranone détermine d'une façon définitive les formules suivantes :



PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 1° Bichromate de phénylphénazonium ($C^{18}H^{13}Az^3$)(Cr^2O^7), flocons bruns devenant jaune d'ocre par crist. dans H^2O bouillante.

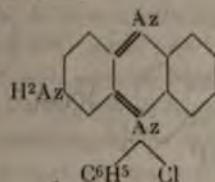
Sel double de Pt ($C^{18}H^{13}Az^2$)Pt.Cl⁶. Poudre cristalline brune. *Sel d'or* $C^{18}H^{13}Az^2$.AuCl³. — Précipité jaune d'ocre. *Chlorhydrate* $C^{18}H^{13}Az^2Cl$ n'a été préparé que sous forme de solution. Les auteurs ont encore préparé l'iodhydrate, le picrate, le sel de Hg, etc.

2^o *Action des alcalis et des amines sur le phénylphénazonium : Aposafranone*



— Ce corps obtenu d'abord par Jaubert en partant de l'aposafranine, se forme avec un rendement de 50 0/0 en faisant agir NaOH sur le sel ferrique du phényl-phénazonium. — Il se présente sous forme de cristaux rouge-rubis, F. 242°.

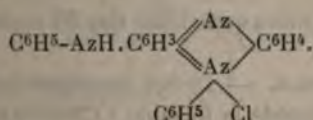
Chlorhydrate d'aposafranine



— Se forme en faisant agir une solution alcoolique d' AzH^3 sur le sel ferrique du phényl-phénazonium. — Le chlorhydrate ainsi obtenu a été identifié en en préparant le dérivé acétylé par le procédé de Nietzki et Otto.

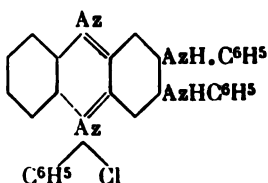
Nitrate de diméthylaposafranine. — A été préparé par le même procédé au moyen d'une solution alcoolique de diméthylamine. Le nitrate de diméthylaposafranine cristallise avec une demi-molécule d'eau, de crist. : $C^{20}H^{18}Az^3$.AzO³ + $\frac{1}{2}H^2O$. Si l'on chauffe à l'ébullition une solution aqueuse de diméthylaposafranine, rendue alcaline par NaOH, il se dégage $AzH(CH^3)^2$ et il se forme de l'aposafranone.

Chlorhydrate de phénylaposafranine



— Se forme par l'action d'une sol. alcoolique d'aniline sur le sel

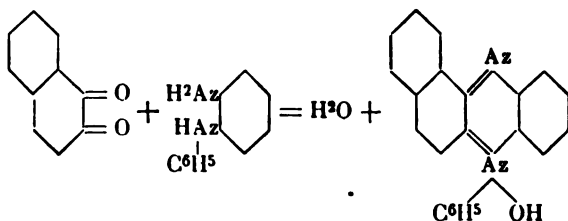
ferrique du phénylphénazonium. — Il se forme en même temps dans cette réaction une petite quantité d'anilidoaposafranine.



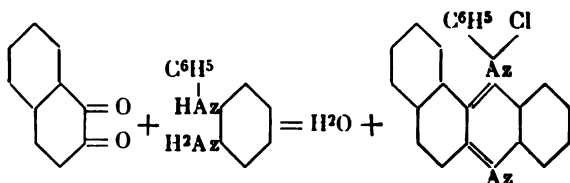
Les auteurs ont préparé de même tous les corps dérivant du phénylnaphtazonium, comme la rosindone, la rosinduline.

G. F. JAUBERT.

Action des amines grasses et aromatiques sur les sels du phénylisonaphtophénazonium; F. KEHRMANN et W. HELWIG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2629). — La β -naphtoquinone se condense avec la phényl-o.-phénylène diamine de deux façons :



La base azonium obtenue d'après cette réaction se forme avec un très petit rendement (2 0/0); elle est identique à celle que l'on obtient au moyen de la rosinduline. Le produit principal de la réaction ci-dessus est le phénylisonaphtophénazonium, qui prend naissance d'après l'équation



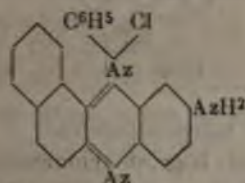
C'est la substance mère quatrième des 30 isomères que doit posséder la rosinduline.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 1° *Sel ferrique ou phénylisonaphtophénazonium.* — Possède la formule : $C^{32}H^{15}Az^2Cl + FeCl^3$; crist. orangés, F. 200°, 5.

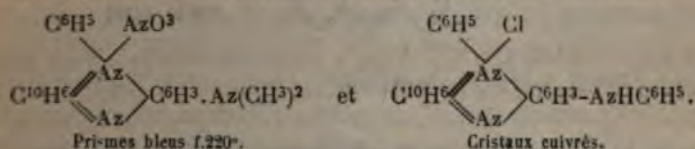
Nitrate de phénylisonaphtophénazonium $C^{22}H^{15}Az^3AzO^3$. — On obtient ce dérivé en précipitant le produit de condensation de la β -naphtoquinone avec la phényl- α -phénylène diamine (Voir *D. ch. G.*, t. 29, p. 2319) par $NaAzO^3$; Crist. jaunes F. 229°.

Sel double de Pt $(C^{22}H^{15}Az^3)^2Pt.Cl^6$. — Cristaux orangés. *Sel double d'or* $C^{12}H^{10}Az^3.AuCl^4$. — Crist. F. 240°.

2° *Action des amines sur les sels du phénylisonaphtophénazonium* : a) *Action d' AzH^3 , formation du chlorhydrate d'isorosinduline n° 4*



— On dissout 20 gr. de sel ferrique du phénylisonaphtophénazonium dans de l'alcool et on ajoute un excès d' AzH^3 ; au bout de 24 h., on obtient une solution fuchsine que l'on précipite par $NaCl$. — On obtient ainsi 3 gr. de la nouvelle matière colorante. — Cette dernière se dissout dans H^2O avec une couleur fuchsine, et une fluorescence rougeâtre, elle possède des propriétés analogues à celles de la rosinduline de Fischer et Hepp. Les auteurs ont encore étudié l'action de la diméthylamine et de l'aniline sur le phénylisonaphtophénazonium et sont arrivés aux produits suivants :

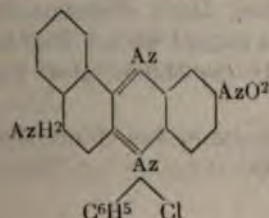


Primes bleus f. 220°.

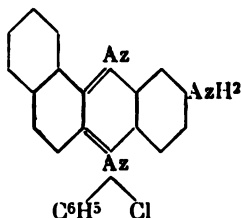
Cristaux cuivrés.

G. F. JAUBERT.

Le cinquième isomère de la rosinduline; F. KEHRMANN et O. FEDER (*D. ch. G.* t. 30, p. 2637). — Par condensation de l'aminonaphtoquinone avec la nitroaminodiphénylamine (obtenue par réduction partielle de la 1-2-4-dinitrodiphénylamine), il se forme une nitrosinduline de la formule suivante :

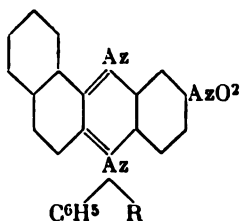


Cette nitrorosinduline donne, par élimination du groupe AzH^2 puis réduction du groupe AzO^2 , une nouvelle rosinduline, que les auteurs désignent par le nom d'isorosinduline n° 5, et qui répond à la formule suivante :



1° *Chlorhydrate de nitrorosinduline.* — On chauffe un mélange de 400 cc. d'alcool, 5 gr. de chlorhydrate de nitroaminodiphénylamine et de 4^{er},5 d'oxynaphtoquinonimine. Dès que tout est entré en solution, on ajoute 10 cc. d'HCl et on laisse refroidir ; la masse cristalline est alors dissoute dans H²O et on précipite la matière colorante par HCl. Rendement 70-80 0/0.

2° *Nitrophénylnaphtophénazonium.*



— A été obtenu sous forme de sel ferrique, par diazotation en solution sulfurique de la nitrorosinduline, élimination du groupe diazo par de l'alcool et précipitation par Fe³Cl⁶. Rendement 97 0/0.

Les auteurs ont étudié quelques sels, comme le nitrate, le chlorhydrate, qui cristallise avec 2H²O, le sel double de Pt, le bichromate, le sel d'or, etc.

3° *Isorosinduline n° 5.* — Les auteurs ont préparé ce dérivé en réduisant le produit nitré, décrit ci-dessus, au moyen de SnCl² en solution alcoolique, on obtient un sel double d'étain que l'on décompose par un alcali. On obtient ainsi l'isorosinduline à l'état libre.

Le chlorhydrate se présente sous forme d'aiguilles se dissolvant en violet sale dans H²O.

G. F. JAUBERT.

Sur les combinaisons métalliques et l'électrolyse de la pyridine; Ludwig PINCUSOHN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 14, p. 379-403). — Après une énumération complète des combinaisons métalliques déjà connues de la pyridine, l'auteur décrit celles qu'il a préparées :

1° *Produits d'addition.* — $4\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{Py}$, obtenu par dissol. de PbCl_2 dans la pyridine bouillante, cristallise par refroidissement; $\text{Pb}(\text{AzO}^3)^2 \cdot 2\text{Py}$, même mode de production.

2° *Sels doubles.* — *Chlorhydrates* : $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{Py} \cdot \text{HCl} + 2\text{H}^2\text{O}$, cristaux soyeux blancs; $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \cdot \text{Py} \cdot \text{HCl} + 3\text{H}^2\text{O}$, cristaux soyeux brun jaunes; $3\text{BaCl}_2 \cdot \text{Py} \cdot \text{HCl} + \text{H}^2\text{O}$, cristaux incolores transparents.

Ces composés sont obtenus en dissolvant les chlorures dans la dissolution aqueuse de chlorhydrate de pyridine. Les cristaux se séparent au bout de quelque temps. Ils sont très stables à l'air.

On a obtenu, de la même façon, le composé $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{Py} \cdot \text{HCl}$. Mais on peut aussi obtenir un 2° composé $\text{MnCl}_2 \cdot \text{Py} \cdot \text{HCl}$, en évaporant au B.-M. un mélange équimoléculaire des deux corps et faisant recristalliser dans l'alcool. Cristaux roses.

Azotates : $5\text{AgAzO}^3 \cdot 3\text{Py} \cdot \text{AzO}^3\text{H}$; $\text{UO}^2(\text{AzO}^3)^2 \cdot 3\text{Py} \cdot \text{AzO}^3\text{H} + 2\text{H}^2\text{O}$; $\text{Pb}(\text{AzO}^3)^2 \cdot \text{Py} \cdot \text{AzO}^3\text{H}$ (très instable); $\text{Co}(\text{AzO}^3)^2 \cdot 3\text{Py} \cdot \text{AzO}^3\text{H}$; $\text{Sr}(\text{AzO}^3)^2 \cdot \text{Py} \cdot \text{AzO}^3\text{H}$, ont été préparés par une méthode analogue, soit en laissant cristalliser le mélange des deux azotates dissous dans l'eau, soit en l'évaporant *a siccité* et faisant cristalliser dans l'alcool. Ces sels sont stables à l'air.

Sulfates : $3\text{NiSO}^4 \cdot 2\text{Py} \cdot \text{SO}^4\text{H}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$; $4\text{CoSO}^4 \cdot \text{Py} \cdot \text{SO}^4\text{H}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$; $3\text{ZnSO}^4 \cdot 2\text{Py} \cdot \text{SO}^4\text{H}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$; $8\text{FeSO}^4 \cdot \text{Py} \cdot \text{SO}^4\text{H}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$; $\text{Al}^23\text{SO}^4 \cdot 4\text{Py} \cdot \text{SO}^4\text{H}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$; $3\text{CuSO}^4 \cdot \text{Py} \cdot \text{SO}^4\text{H}^2 + 18\text{H}^2\text{O}$, ont été préparés par des méthodes analogues. Ils sont stables à l'air, mais s'effleurissent généralement. On n'a pas réussi à préparer les sulfates doubles de Pb et de Ba.

Nouveaux sels de pyridine. — Le phosphate $2\text{PO}^4\text{H}^3 \cdot \text{C}^5\text{H}^5\text{Az} \cdot \text{H}^2\text{O}$ a été obtenu en neutralisant l'acide phosph. avec de la pyridine, évaporant à l'état sirupeux. Se solidifie à la longue. Amorphe.

Le tungstate $2\text{TuO}^2(\text{OH})^2 \cdot \text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$, obtenu par double décomp. entre le sulfate de pyridine et le tungstate de soude. Précipité blanc, soluble dans l'eau chaude.

Le molybdate $3\text{MoO}^2(\text{OH})^2 \cdot \text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$, par double décomp. entre le sulfate de pyridine et le molybdate de soude. Précipité blanc soluble dans l'eau chaude.

Électrolyse de la solution de sulfate de pyridine. — Dans cette électrolyse, effectuée dans les conditions les plus variées, on n'a

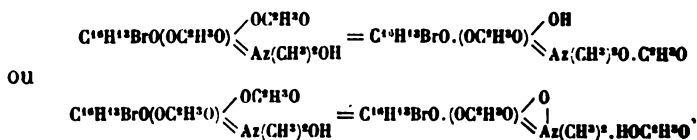
toujours obtenu à la cathode que fort peu de pipéridine. Il s'y produit une base à laquelle on attribue la composition C^5H^7AzO .

A. RECOURA.

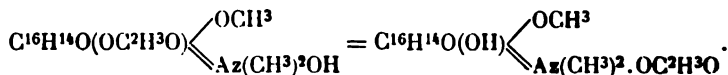
Sur les combinaisons métalliques et l'électrolyse de la pyridine ; Fritz REITZENSTEIN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 15, p. 192). — Réclamation de priorité au sujet du mémoire de Pincusson.

A. RECOURA.

Sur les bases ammoniées du groupe de la morphine ; E. VON-GERICHTEN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 297, p. p. 204-220 ; 12.8.97). — L'auteur a montré [*Bull.* (3), t. 18, p. 723] que le méthylhydrate de morphine, qui se comporte comme une bétaine phénolique, fixe CH^3I pour donner l'iodométhylate de codéine. Les méthylhydrates de bromomorphine et d'acétylbromomorphine se comportent d'une manière analogue. Tous ces méthylhydrates (bétaines) sont stables à chaud. Il n'en est pas de même d'autres dér. ammoniés acylés de la morphine et de la codéine. Ainsi, une sol. aq. de méthylhydrate de bromodiacétylmorphine, qui est fortement alcaline, perd cette alcalinité à chaud et il se forme de l'acétate de méthylhydrate de bromo-monacétylmorphine



De même, le méthylhydrate d'acétylcodéine se transforme en méthylacétate de codéine

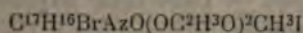


Bromodiacétylmorphine $C^{17}H^{16}BrO(OC^2H^3O)^2$. — Obt. par bromuration de la diacétylmorphine délayée dans l'eau, elle cristallise dans le méthanol en pr. incol., f. à 208°. En faisant bouillir sa sol. dans le méthanol avec CH^3NaO , distill. le méthanol et saturant la soude par CO^2 , il se ppte de la **bromomorphine** à l'état cristallin avec $1/2H^2O$ qu'elle perd à 140°. Sa sol. dans $AzOH^3$ et n'est pas pptée, même à 90°, par AzO^3Ag , mais l'add. de AzO^3H concentré en sépare aussitôt $AgBr$ (environ la moitié de Br). Le **chlorhydrate** $C^{17}H^{18}BrAzO^3.HCl$ crist. en aig. blanches avec $3H^2O$. La bromomorphine ne fixe CH^3I que par une ébullition de qqs heures ; l'io-

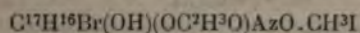
dométhylate crist. en pr. incolores $C^{17}H^{18}BrAzO^3 \cdot CHI^3 + H^2O$, f. à 242-244°. L'*hydrate* corr. crist. par la concentration en un magma d'aig. ; il régénère l'*iodométhylate* par le contact avec CHI^3 . Traité par KOH, cet *iodométhylate* fournit la *bromométhylmorphiméthine* $C^{18}H^{22}BrAzO^3$ qui crist. dans le méthanol aq. en lamelles blanches, f. à 182°. Une ébull. de qqes jours avec l'anhydride acétique donne naissance à un composé non azoté $C^{17}H^{18}BrO^3$ qui crist. dans le méthanol, b. en aig. étoilées, fus. à 166°. Cette réaction est analogue à celle qu'offre la méthylmorphiméthine.

Méthylhydrate de chlorocodide. — La chlorocodide donne à froid, avec CHI^3 , un *iodométhylate* $C^{18}H^{20}ClAzO^2 \cdot CHI^3$ (à chaud, la réaction est complexe et il y a form. de CH^3Cl). Traité par Ag^2O à chaud, cet *iodométhylate* donne une sol. très alcaline; la réaction alcaline disparaît lorsqu'on chauffe et la sol. donne alors, avec AzO^3Ag , un ppté de $AgCl$. Il s'est donc formé le chlorure d'une base tertiaire.

La *bromodiacétylmorphine* donne un *iodométhylate*



qui crist. avec 3 $\frac{1}{2}H^2O$ en longues aig., se ramoll. à 185° et f. vers 200° en se décomp. Traité par Ag^2O , il donne le méthylhydrate qui perd son alcalinité quand on chauffe, il renf. alors un acétate qui, avec IK, donne l'*iodométhylate monoacétylé*



qui crist. avec $2H^2O$ et qui fond à 215-220° avec décomp. — Le *méthylhydrate de bromo-monacétylmorphine* n'est pas modifié à chaud et s'obt. sous forme d'une huile qui se prend en résine par le froid. — Le *méthylhydrate de bromacétylcodéine* se transf. à chaud en acétate de *bromométhylmorphiméthine*. — Le *méthylhydrate d'acétylcodéine* obt. par l'*iodométhylate* $C^{18}H^{20}(OC^2H^3O)AzO^2 \cdot CHI^3$ (aig. f. à 250-253° avec décomp.) perd de même son alcalinité et se transf. en acétate de méthylhydrate de codéine qui, par ébull. avec BaO^2H^2 , se transf. en méthylmorphiméthine f. à 118-119°.

ED. WILLM.

Action du perchlorure de phosphore sur la fénone; John Addyman GARDNER et George Bertram GOCKBURN (*Chem. Soc.*, t. 74, p. 1156; 41.97). — Les auteurs ont fait réagir PCl^3 sur la fénone, à la température ordinaire et en laissant le mélange en contact pendant 6 semaines. Ils ont ainsi obtenu un composé qu'ils nomment *acide chloroténène phosphonique* et auquel

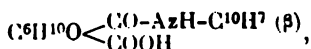
ils attribuent la formule $C^{10}H^{14}ClPO(OH)^2$. Pour purifier cet acide, on le transforme en sel de sodium qu'on diss. dans l'alcool et qu'on reprécipite par l'éther; on met l'acide en liberté par HCl , on épuise à l'éther et on purifie le résidu résultant de l'évap. de la liq. étherée par crist. dans l'eau, puis dans l'acétone. L'acide chlorofénène-phosphonique f. 196° , il est sol. dans les solv. organiques. Il donne en sol. alcoolique $[\alpha]_D = 7^\circ, 56'$.

Les sels de *Pb*, *Ba*, *Cu* sont insol. dans l'eau, mais sol. dans les acides minéraux d'où les alcalis les reprécipitent inaltérés. Le sel d'*Ag* est faiblement sol. dans l'eau chaude.

Outre l'acide chlorofénène-phosphonique, les auteurs ont isolé un produit chloré, qui est probablement du chlorofenchène.

A. VALEUR.

Constitution de l'acide camphorique; Luigi BALBIANO (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1901). — L'auteur complète dans ce travail les données publiées déjà en partie (voir *Bulletin*) sur l'oxydation de l'acide camphorique. — Dans cette oxydation, il se forme un ac. $C^8H^{12}O^5$ qui, soumis 8-10 heures à l'action de l'anhydride acétique à 100° , se transforme en un anhydride, mais sans aucune transposition moléculaire. L'ac. $C^8H^{12}O^5$ donne, avec la β -naphthylamine, un β -naphthylacide :



Ce dérivé fond à 178° et se transforme à 180° en une imide



L'ac. bromhydrique transforme à chaud l'ac. $C^8H^{12}O^5$ en ac. triméthylsuccinique et oxyde de carbone.

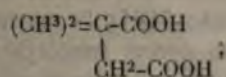
On chauffe 5 gr. de l'ac. $C^8H^{12}O^5$ avec 50 cc. d' HBr ($d=1,50$) dans un tube scellé où l'on a fait le vide; on laisse monter la temp. à $120-140^\circ$ et on la maintient pendant 12 h. On obtient ainsi de l'oxyde de C que l'on reconnaît à sa flamme bleue et de l'ac. triméthylsuccinique F. $147-148^\circ$. — Le rendement est de 2,5 gr.

L'auteur a essayé de faire réagir l'ac. cyanhydrique sur l'ac. $C^8H^{12}O^5$, mais il ne se forme aucun produit d'addition; avec le perchlorure ou le perbromure de Ph, on obtient une petite quantité d'ac. triméthylsuccinique. L'auteur entre ensuite dans des considérations théoriques sur la constitution du camphre, pour le détail desquelles nous renvoyons le lecteur au mémoire original. Il existe actuellement 26 formules pour le camphre; l'auteur en examine 3

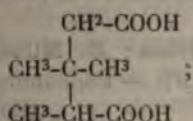
des plus importantes ainsi que les produits d'oxydation qui en dérivent :

	CLAPRAL.	ACIDE CAMPHORIQUE.
Bredt	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}^2 - \text{C} - \text{CH}^2 \\ \quad \\ \text{CH}^2 - \text{C} - \text{CH}^2 \\ \quad \\ \text{CH}^2 - \text{C} - \text{CO} \\ \\ \text{CH}^2 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}^2 - \text{C} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}^2 - \text{C} - \text{CH}^2 \\ \quad \\ \text{CH}^2 - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}^2 \end{array} $
Wagner	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}^2 - \text{C} - \text{CH}^2 \\ \quad \\ \text{CH}^2 - \text{C} - \text{CH}^2 \\ \quad \\ \text{C} - \text{C} - \text{CO} \\ \quad \\ \text{CH}^2 \quad \text{H}^2 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}^2 \begin{cases} \text{C} - \text{COOH} \\ \text{CH}^2 - \text{C} - \text{CH}^2 \\ \text{C} - \text{CH}^2 - \text{COOH} \end{cases} \end{array} $
Tiemann	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}^2 - \text{C} - \text{CH}^2 \\ \quad \\ \text{CH}^2 - \text{C} - \text{CH}^2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}^2 - \text{C} - \text{CH}^2 - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}^2 - \text{C} - \text{CH}^2 - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $

1° L'auteur a montré que par oxydation ménagée de l'ac. camphorique il se forme un acide $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^5$; 2° par réduction de cet ac. avec HI on obtient deux nouveaux acides $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^4$ et $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^4$; 3° par oxydation de l'ac. $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^4$ on obtient l'ac. diméthylsuccinique asymétrique



4° l'ac. $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^5$ a pu être transformé en ac. triméthylsuccinique; 5° l'ac. $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^4$ a été reconnu pour être de l'ac. α - β - γ -triméthylglutarique (méthyl-2-diméthyl-3-pentandioïque):



6° l'auteur montre encore que la formule cétonique de Tiemann et

Wagner ne répond pas aux deux faits, car : l'ac. $C^6H^{12}O^5$ ou son éther ne se laisse pas réduire par AlH_3 ; ne donne pas de produit d'addition avec $CAzH$ et que l'éther éthylique de l'ac. $C^6H^{12}O^5$ ne réagit ni avec l'hydroxylamine ni avec la p.-bromophénylhydrazine; 7° l'auteur conclut en admettant comme seule possible la formule de Bredt pour la constitution de l'ac. camphorique.

G. F. JAUBERT.

Dérivés de la cotoïne et de la phlorétine; Arthur George PERKIN et H. W. MARTIN (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 1149; 11.97). — L'auteur a, dans un précédent travail (*Bull. Soc. chim.*, t. 22, 1897, p. 931), fait connaître une méthode qui permet de fixer le nombre d'hydroxyles présents dans la molécule de la maclurine. Il la vérifie aujourd'hui, par l'étude de la cotoïne et de la phlorétine, substances voisines de la maclurine.

La cotoïne, d'après Ciamician et Silber (*Ber.*, 1894, t. 27, p. 409), doit être considérée comme l'éther monométhylique de la benzoyl-phloroglucine $C^6H^2(OCH^3)(OH)^2CO-C^6H^5$. L'auteur a préparé la cotoïne azobenzène $C^{14}H^{11}O^4.C^6H^5Az^2$ crist. dans l'ac. acétique en aig. fus. 183-184°; la cotoïne-azo-orthotoluène crist. en aig. jaunes, f. 203-204°; la cotoïne azo-paratoluène f. 207-208°. La cotoïne azobenzène fournit un dérivé diacétylé $C^{14}H^{10}O^4(C^2H^3O)^2C^6H^5Az^2$, crist. en aig. écarlates f. 155-156°.

La phlorétine fournit de même : la phlorétine-dis-azobenzène crist. en aig. rouges, fus. à 254-256° en se déc., facilement sol. dans le nitrobenzène chaud, presque insol. dans l'alcool; la phlorétine-dis-azoparatoluène, fus. à 250-251° en se décomposant; la phlorétine-dis-azo-orthotoluène en aig. rouges, fus. à 250-251°.

La phlorétine-dis-azobenzène fournit un dérivé monoacétylé crist. en aig. d'un rouge orange, fus. 217-219°. L'auteur a montré que la maclurine possède 5OH; la maclurine-disazobenzène ne fournit néanmoins qu'un dérivé triacétylé; les 2OH voisins des groupes azobenzéniques prenant la forme cétonique. Par analogie, on serait amené à conclure que la phlorétine n'a que 3OH; mais Ciamician et Silber ont démontré la présence certaine de 4OH dans ce composé. La méthode des dérivés diazobenzéniques est donc applicable à la cotoïne, mais non à la phlorétine. A. VALEUR.

Sur la diméthylconicine; M. MUGDAN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 298, p. 131-147; 23.11.97). — Ladenburg a proposé, avec quelque restriction pourtant, la formule $CH^3 \begin{cases} CH^2-CH(C^3H^7) \\ | \\ CH^2-CH-Az(CH^3)^2 \end{cases}$ pour la

diméthylconicine [*Bull.* (3), t. 14, p. 134]. Les rech. de l'aut. in-
firmement cette manière de voir. La pentaméthénylamine de Wisli-
cenus (t. 12, p. 151) et son dér. diméthylé $\text{CH}^2 \begin{matrix} \text{CH}^2-\text{CH}^2. \\ | \\ \text{CH}^2-\text{CH}-\text{Az}(\text{CH}^3)^2 \end{matrix}$

devraient posséder les mêmes propr. fondamentales, pourtant il n'en
est pas ainsi, le vol. et la réfraction moléculaires ainsi que la fixa-
tion de HCl tendent à montrer que la diméthylconicine offre une
double liaison et ne dér. pas d'une chaîne fermée. Du reste, la di-
méthylconicine obt. par distill. de l'hydrate de diméthylconium
n'est pas un composé homogène; elle bout bien à 182° (Hofmann),
mais on peut la partager en plus. fractions ayant des pouv. rot.
différ.: 1° de 179 à 181° (2^{gr},5), angle de 6°,7; 2° de 181 à 183°
(40 gr.), angle de 5°,8; 3° de 183 à 185° (16 gr.), angle de 3°,9.

De plus, le prod. brut renf. de la méthylconicine, que l'on a
isolée (ainsi que CH^3OH formé en même temps). Il abs. IH à froid
avec élév. de tempér.; en reprenant par l'eau et ajoutant KOH en
excès il se sépare une huile qui se dissout en partie par l'agitation
(la p. restée liq. est la méthylconicine avec $\alpha_D = +41^\circ$ au lieu de
81°,33). La sol. fournit par cristall. fract. deux iodures d'ammo-
nium en pr. courts, l'un fus. à 220° ($\alpha_D = +5^\circ,2$), l'autre en aig.
f. à 150-151° très peu actif (0°,3; peut-être inactif); les iodures
sont différents de l'iodure de diméthylconium f. à 187°. qui ne s'est
pas formé dans ces circonstances. L'iodure actif doit dériver de la
base active $\text{CH}^2=\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}(\text{C}^3\text{H}_7).\text{Az}(\text{CH}^3)^2$ par fixation

de IH, puis transposition en $\begin{matrix} \text{CH}^2-\text{CH}(\text{CH}^3) \\ | \\ \text{CH}^2-\text{CH}(\text{C}^3\text{H}_7) \end{matrix} \text{Az}(\text{CH}^3)^2$. La réd. de
ce corps par Zn et ac. acét. donne une base saturée aliphatique, la
dihydrodiméthylconicine, qui a été reconnue identique avec la
diméthyl-octylamine.

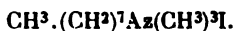
La pentaméthénylamine, obt. d'après Wislicenus et Hentschel,
(t. 12, p. 140), traitée par la potasse diss. dans le méthanol et
l'iodure de méthyle, a fourni un iodure d'ammonium crist. en beaux
prismes f. à 260° avec décomp. et qui, distillé dans un courant de

H, fournit la diméthylpentaméthénylamine $\begin{matrix} \text{CH}^2-\text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH}^2-\text{CH}^2 \end{matrix} \text{CHAz}(\text{CH}^3)^2$

base à odeur de triméthylamine, dist. à 133-135° (corr.), sol. dans
l'eau; son chlorhydrate crist. en lamelles hygrosc. Cette base se
distingue de la diméthylconicine en ce qu'elle ne décolore que
lentem. la teinture d'iode; son chloraurate est stable.

Les deux iodures fus. à 220 et à 152° signalés plus haut et isom.
de l'iodure de diméthylconicine n'ont pu être convertis l'un dans

l'autre. — Le produit brut de l'action de IH sur la diméthylconicine donne par l'action de Zn et de l'ac. acét. de la *dihydrodiméthylconicine* $C^{10}H^{23}Az$, qui, mise en liberté par KHO , distille à $184-188^\circ$ (la diméthylconicine b. à $182-183^\circ$); $D_{44} = 0,7795$; à $0^\circ = 0,7895$; $n = 1,4288$; $[\alpha]_D = 3^\circ,6$. Elle ne fixe ni I^2 ni IH et ne décol. que lentement MnO^4K ; son chloraurate est stable, le chloroplatinate f. à 117° . — Dissoute dans le méthénol elle fixe CH^3I , l'iodure de *dihydrotriméthylconium* f. à $139-141^\circ$ et est accompagné d'un autre iodure f. 190° qu'on en sépare par crist. fract. L'iodure le plus fus. est identique avec l'iodure de *triméthyl-octylammonium*



ED. WILLM.

Matières colorantes jaunes extraites des rhus rhodanthema, berberis œtnensis et rumex obtusifolius; Arthur George PERKIN (*Chem. Soc.*, t. 74, p. 1194; 12.97). — *Rhus rhodanthema*. — L'auteur a extrait de cette plante australienne une matière colorante qu'il a identifiée avec la fisétine. Contrairement à ce qui se passe pour les autres espèces de rhus (le rhus cotinus excepté), la matière colorante se trouve dans le bois. Il en a isolé également un glucoside f. $215-217^\circ$ en se décomposant qui se dédouble en fisétine et en un sucre qui est peut-être du rhamnose. Ce glucoside paraît être différent de la fustine, glucoside du rhus cotinus. Outre ce glucoside, il a retiré de ce bois de l'acide gallique.

Berberis œtnensis. — Les racines de cette plante ont fourni une matière colorante jaune, identique à la berberine.

Rumex obtusifolius. — Les fruits de cette plante ne renferment pas de matière colorante, mais l'auteur a pu isoler, des calices persistants qui les entourent, de la quercétine, mais en quantité très faible.

A. VALEUR.

Recherches sur les lichens; W. ZOPF (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 297, p. 271 à 312; 13.9.97). — L'auteur poursuit ses études sur les diverses espèces et variétés de lichens, au sujet des principes qui y sont contenus. Parmi les faits signalés, nous ne mentionnerons que les ppaux. — Le *sticta fuliginosa*, lichen qu'on rencontre sur les blocs de porphyre, dans le sud du Tyrol, fournit de la *triméthylamine*. — L'ac. *callopismique* (éthylpulvique), que l'auteur a extrait du *callopisma vitellium*, se rencontre aussi dans le *gyaloccechia aurella*. — L'auteur a isolé div. pps nouveaux, not. l'ac. *squamarique*, contenu dans le *placodium gypsaceum*. Cet acide

crist. dans l'alc. en petites aig. f. à 262-264°, insol. dans l'eau, sol. dans SO^4H^2 avec une coul. jaune; dans les alcalis avec une coul. jaune-vert. Son analyse n'a pas été faite. — Le *placodium chrysroleucum* a fourni un ppe crist. en pr. ou en tables f. à 154-156° qui n'est coloré ni par Fe^2Cl^6 , ni par CaCl^2O ; l'aut. le nomme *placodioline*.
ED. WILLM.

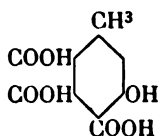
De la composition chimique de l'hémine et de l'hématine obtenues par des procédés différents; M. BIALOBRZESKI (*Arch. des Sc. biol. de Saint-Petersbourg*, t. 5, p. 233). — L'auteur a étudié les principales propriétés et plus particulièrement encore la composition centésimale de l'hémine et de l'hématine obtenues par les procédés de Nencki et Sieber, de Schalféeff (Hoppe-Seyler simplifié) et de Cloëtta.

En opérant d'après les indications de Nencki et Sieber (le sang précipité en solution de 4 à 5 0/0 de chlorure de sodium et évaporé jusqu'à 63 à 66 0/0 d'humidité, est bouilli avec quatre fois son vol. d'alcool amylique et 20 c.c. d'HCl concentré pour 2 kilog. de mélange; les cristaux d'hémine se déposent lentement), on a trouvé comme l'avaient indiqué Nencki et Sieber, pour l'hémine $\text{C}^{32}\text{H}^{31}\text{Az}^4\text{FeO}^3\text{Cl}$ (les cristaux contiennent 1 moléc. alcool amylique pour quatre moléc. d'hémine; nous supprimons cet alcool amylique dans la formule ci-dessus), pour l'hématine $\text{C}^{32}\text{H}^{32}\text{Az}^4\text{FeO}^4$.

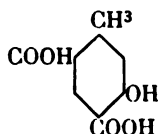
En opérant d'après la méthode de Schalféeff (à 200 c.c. d'acide acétique chauffé au B.-M. à 80°, on ajoute 50 c.c. de sang et on maintient la température à 80° pendant cinq minutes, les cristaux d'hémine se déposent), on obtient une hémine, une hématine et une hématoporphyrine de même formule et de mêmes propriétés que les corps de Nencki et Sieber.

En opérant par le procédé Cloëtta (50 grammes de globules rouges déposés dans la sol. sulfate de soude à 2 0/0 et séchés à 30° jusqu'à 52 0/0 d'humidité, sont broyés avec quatre vol. d'alcool à 96 0/0, puis acidulés par acide sulfurique et le mélange porté à 40-42° pendant quinze minutes. La liqueur filtrée est portée à l'ébullition et mélangée avec 1/20 de son vol. d'alcool saturé de gaz chlorhydrique: il se dépose lentement des cristaux) on obtient une hémine identique par ses propriétés à celle de Nencki et Sieber. Mais les réactifs employés ont tendance à transformer cette hémine et à fournir des produits impurs, des mélanges d'hémine et de produits de décomposition de cette substance. ARTHUS.

Constitution de la matière colorante de la cochenille; C. LIEBERMANN et VOSWINCKEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1731; 26.7.97). — Les auteurs confirment dans le présent travail les résultats obtenus antérieurement (*D. ch. G.*, t. 30, p. 688) dans l'oxydation de la cochenille au moyen du persulfate de potasse. — Dans cette réaction, il se forme les acides *cochenillique* $C^{10}H^8O^7$ et *coccinique* $C^9H^8O^5$, qui ne sont autre chose que les acides tri et dicarboniques du métacrésol. L'acide cochenillique est identique à l'acide *homo-oxyhémimellique* et répond à la formule

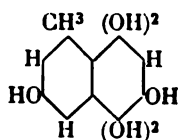
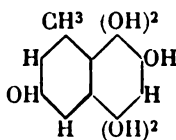


L'acide α -coccinique, qui en dérive par élimination de CO^2 , répond à la formule :

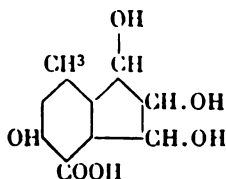


C'est donc un ac. oxyvitique.

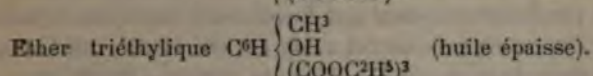
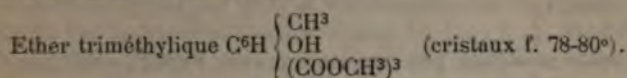
Quant à la constitution du carmin de cochenille, de Miller et Rhode ont proposé pour le représenter les 2 formules suivantes, qui en font un dérivé de la naphtoquinone :



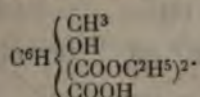
Il en est de même de Schunck et Marchlewski. Les auteurs admettent au contraire que le carmin de cochenille est un dérivé de l'hydrindène et aurait, en admettant la constitution brute $C^{11}H^{12}O^6$, la formule développée suivante :



Les auteurs ont eu une grande difficulté à obtenir de bonnes analyses, car les sels de l'ac. cochenillique retiennent avec persistance l'eau de crist. Ainsi, le sel de Ca retient encore $7\text{H}_2\text{O}$ à 130° ; le sel d'argent $\text{C}^{10}\text{H}_8\text{O}_7\text{Ag}^3 + \text{H}_2\text{O}$ à 75° ; le sel de Ca n'est anhydre qu'à 180° . Comme la théorie l'exige (Victor Meyer), l'acide cochenillique ne peut être éthérifié par le procédé d'Em. Fischer; il faut, pour obtenir le triéther, faire d'abord le sel d'Ag, puis traiter ce dernier par un iodure alcaylique.

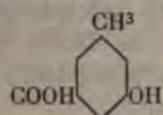


L'éther éthylique se dissout peu à peu dans les alcalis en se saponifiant partiellement pour donner l'éther diéthylique.

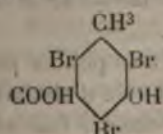


Cet éther se présente sous forme d'aiguilles jaunes F. $136-137^\circ$, ne donnant aucune coloration avec Fe^2Cl^6 et ne précipitant pas BaCl^2 et CaCl^2 .

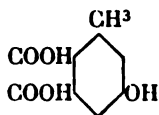
Acide acétylcochenillique. — Se forme en chauffant 2 h. l'ac. cochenillique avec de l'anhydride acétique à l'ébullition. — Feuilletts F. 140° se décomposant facilement. — Si l'on chauffe ce dérivé acétylé avec H_2O à 170° , il se forme de l'ac. coccinique identique à l'ac. oxyvitique de Oppenheim et Pfaff, F. 290° . — L'ac. coccinique chauffé à 200° dégage 3CO^2 et se transforme en méta-crésol; si par contre on le chauffe avec H_2O en tube scellé à $200^\circ-210^\circ$, il se forme de l'acide homo-m.-oxybenzoïque (crésotinique) :



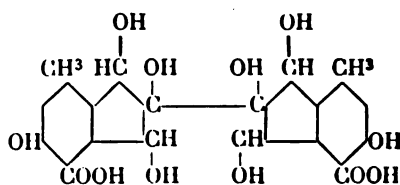
Ce même ac. F. 210° a été obtenu aussi par les auteurs en réduisant au moyen de NaHg l'ac. tribromé correspondant :



Si l'on chauffe l'ac. cochenillique à 250-260°, il se forme l'anhydride de l'ac. β -coccinique $C^8H^8(CH^3)(OH) \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > O$ crist. F. 166-168° qui donnent, par ébullition avec H^2O ou par dissolution dans KOH, l'ac. β -coccinique



Cet acide ne donne pas de réaction avec $Fe^{2+}Cl^6$, mais par contre donne un produit fluorescent par fusion avec l'anhydride phthalique et $ZnCl^2$. Plusieurs sels de cet acide ont été étudiés. Si l'on admet par le carmin de cochenille la formule double $C^{22}H^{22}O^{12}$, les auteurs l'expliquent par la formule développée suivante :



Carmin de cochenille.

G. F. JAUBERT.

Sur les dérivés halogénés des substances protéiques;
Gowland HOPKINS et Francis W. BROOK (*Journal of Physiology*, t. 22, p. 184). — Si dans une solution diluée de blanc d'œuf, légèrement acidulée par l'acide acétique, on verse par très petites portions du brome, en prenant soin d'agiter après chaque addition nouvelle, on constate que la solution absorbe une assez grande proportion de brome, puis précipite et précipite complètement sa substance protéique. — Le précipité ainsi produit est blanc; il se dissout dans les solutions diluées d'alcalis ou de carbonates alcalins d'où les acides le précipitent; il se dissout dans l'alcool absolu, d'où l'éther le précipite.

On obtient un produit correspondant, soluble dans les mêmes agents, précipitable par les mêmes substances, lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une solution diluée de blanc d'œuf, acidulée par l'acide acétique.

Enfin, si l'on ajoute par très petites portions de l'iode finement pulvérisé à une solution diluée d'albumine d'œuf maintenue à 40 ou 45 degrés, en agitant chaque fois vigoureusement, on obtient

un précipité qui se dissout dans les alcalis dilués, d'où les acides le précipitent, mais qui ne se dissout pas dans l'alcool.

L'auteur du mémoire considère les précipités obtenus comme des composés chimiques définis. A l'appui de son opinion, il indique quelques résultats analytiques, qui ne paraissent devoir être considérés que comme provisoires, et demandent à être complétés.

ARTHUS.

Nouvelle méthode servant à distinguer les composés organiques et les composés inorganiques du fer; A. B. MACALLUM (*Journal of Physiology*, t. 22, p. 92). — L'hématoxyline est un réactif très sensible permettant de distinguer les deux sortes de combinaisons du fer. Si on dissout dans de l'eau distillée 0^{re},5 d'hématoxyline pour 100 c.c. on obtient une solution jaune brunâtre, se colorant en violet ou rouge par addition d'alcalis ou de terres alcalines. Ces solutions aqueuses d'hématoxyline se colorent en noir-bleu ou noir bleuâtre quand on leur ajoute une solution d'un sel de fer; elles ne sont pas modifiées par les composés organiques du fer.

Si le composé ferrugineux soumis à l'examen est soluble dans l'eau, on mélange cette solution aqueuse avec la solution aqueuse d'hématoxyline; si le composé n'est soluble que dans les alcalis, il convient d'ajouter la solution aqueuse d'hématoxyline au composé non dissous; si le composé ferrugineux est soluble dans l'ammoniacale, on peut imbiber un papier filtre avec cette solution ammoniacale, chasser l'ammoniacale par évaporation, puis traiter le papier ainsi imprégné du composé ferrugineux par l'hématoxyline. Enfin, l'auteur indique les moyens de rechercher la nature des composés ferrugineux des tissus sur des coupes histologiques.

L'emploi de cette méthode a permis de démontrer que les villosités placentaires et le chorion de l'homme contiennent des composés ferrugineux inorganiques; que la ferratine préparée artificiellement est un composé inorganique, tandis que la ferratine extraite du foie de bœuf est un composé organique; que la carniterrine, les peptonates et albuminates de fer sont des composés inorganiques.

ARTHUS.

Précipitation des hydrates de carbone par les sels neutres; R. A. YOUNG (*Journal of Physiology*, t. 21, n^{os} 2 et 3, annexe p. xvi). — Les hydrates de carbone cristallisables, dextrose, lévulose, sucre de canne, maltose, lactose ne sont pas précipités de leurs solutions par les sels neutres (sulfate de magnésie, chlorure

de sodium, sulfate de soude, sulfate d'ammoniaque, sulfate de magnésie et de soude).

Le glycogène est complètement précipité de ses solutions par le sulfate de magnésie, par le sulfate de soude et magnésie, par le sulfate d'ammoniaque à la température ordinaire, ainsi que par le sulfate de soude à la température de 33°, les sels étant dissous à saturation. Il ne se précipite pas dans les liqueurs saturées de chlorure de sodium et demi-saturées de sulfate d'ammoniaque à la température ordinaire; il ne se précipite pas dans les liqueurs saturées de sulfate de soude soit à la température ordinaire, soit à 100°.

L'empois d'ainidon et l'amidon soluble sont précipités par le sulfate d'ammoniaque, par le sulfate de magnésie et par le sulfate de soude à 33°, les sels étant dissous à saturation. Ils sont partiellement précipités par le sulfate de soude à froid, ou par une demi-saturation par le sulfate d'ammoniaque. Les chlorures de sodium et d'ammonium ne les précipitent pas.

L'érythrodextrine n'est pas précipitée par les sels. L'achroodextrine est partiellement précipitée par le sulfate d'ammoniaque à saturation, et l'inuline est partiellement précipitée par le sulfate de magnésie.

Les composés, dits iodures d'hydrates de carbone, y compris l'iodure d'érythrodextrine, sont précipités par les sels neutres à saturation, souvent même beaucoup mieux que les hydrates de carbone eux-mêmes. C'est ainsi que le chlorure de sodium précipite l'iodure d'amidon sans précipiter l'amidon.

ARTHUS.

Sur les phénomènes de fermentation; A. STAVENHAGEN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2422; 8.11.97). — Büchner, dans un mémoire sur « la fermentation alcoolique sans levures », a séparé l'action fermentescible de la cellule vivante. L'auteur a reconnu, en étudiant la décomp. des alcaloïdes végétaux par les moisissures, que le proc. de Büchner s'appliquait très heureusement à son but. D'autre part, l'étude de divers agents de filtration lui a montré que le filtre de kieselguhr ne stérilise pas le suc de levure d'une manière absolue, alors que ce résultat s'obtient aisément avec la porcelaine poreuse. Le suc, ainsi filtré, possédait toutes les propr. de celui de Büchner, sauf un poids spécif. plus élevé. Des solutions de sucre de lait et de canne, addit. de suc, ne dégageaient, après 14 jours, aucune trace de CO². Il semble naturel d'admettre que tous les organismes ont été exclus par la filtration et non pas de

conclure à une ferment. sans levures vivantes, proposition absol. contradictoire avec la théorie de Pasteur.

H. COPAUX.

Sur la nature chimique de la diastase et sur la présence d'un arabane dans les préparations diastatiques; A. WROBLEWSKI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2289; 25.10.97). — La diastase, extraite du malt, en profitant de son insol. dans l'alcool à 65° et de sa solub. dans l'alcool à 50°, est purifiée d'un certain nombre d'impuretés dialysables. Elle présente alors l'aspect d'une poudre blanche, complètement sol. dans H²O, ne développant aucune color. en prés. de l'iode, et présentant toutes les réactions des albuminoïdes, à l'exception du biuret. Les résultats d'analyses, assez voisins de ceux donnés par d'autres auteurs, varient d'un échantillon à l'autre, ce qui est l'indice d'un mélange. En effet, la solut. aqueuse, traitée par ClH étendu et HgI², KI (réactif de Brücke), donne un premier préc., et la sol. filtrée préc. une seconde fois par l'alcool. La première substance est active et de nature protéique; la seconde, inactive, est un hydrate de carbone.

L'hydrate de carbone. — C'est une poudre blanche, dont la solut., non colorée par l'iode, dévie le plan de polarisation à gauche ou à droite, selon qu'elle est intervertie ou non. Elle ne précipite pas le sucrate et l'acétate de Pb. Le sucre formé dans l'inversion est caract. par son osazone; c'est l'arabinose. Il existe donc un arabane dans les prépar. de diastase.

La matière protéique. — Le préc. obtenu par HgI², KI est débarrassé d'I et Hg par CO³Ag² et H²O. On enlève, après dissol., Ag par H²S; enfin, on précipite par l'alcool. La solut. aqueuse du préc. prés. toutes les réact. protéiques.

Malgré des chiffres d'Az concordants, ce corps laisse des cendres et ne doit pas être considéré comme tout à fait pur. Traité par ClH à 20 0/0, il se décompose, avec formation d'AzH³, de bases organiques et d'amides acides (leucine, tyrosine). Si l'on considère que la substance active de la prépar. diastatique précipite par le réactif de Brücke, que, dans ce précip., on ne peut isoler qu'une matière protéique, enfin, que l'action diastatique n'est pas dialysable et qu'elle est précip. par SO⁴Mg, propr. identiques à celles de la mat. protéique isolée, on en conclut que la diastase est une matière protéique. En admettant, avec Arthus, que les enzymes soient, non pas des substances, mais des propr. de substances, la matière protéique n'en serait pas moins le support de ces propriétés, résultat énoncé déjà par d'autres auteurs, mais sans bases expérimentales suffisantes.

H. COPAUX.

Action physiologique de la dicamphanazine, de la dicamphanhexanazine et de l'amine camphorique; D. Lo. MONACO et G. ODDO (*Rendiconti dei Lincei*, t. 2, p. 187; 5.9.97). — Injectée à une grenouille, la dicamphanazine amène la paralysie, la perte des réflexes et l'arrêt de la respiration. Chez les cobayes, il y a d'abord sommeil, puis convulsions et enfin la mort; chez les lapins, pas de sommeil, mais des convulsions; chez les chiens, de la surexcitation, de la salivation et enfin des crises épileptiques. La dicamphanhexanazine agit exactement comme la dicamphanazine, mais il faut prendre pour l'injection des doses deux fois plus fortes. Les auteurs déduisent de ces résultats que, pour les combinaisons possédant une analogie de constitution, l'action physiologique diminue en raison directe de l'augmentation du nombre des noyaux. Ces deux substances possèdent des réactions physiologiques différant peu de celles du camphre dont elles dérivent. L'amine camphorique agit aussi sur les grenouilles, mais moins activement. — Les auteurs n'ont pas observé, comme Claisen et Manasse, que l'amine camphorique entraînât la curarisation. — Les mammifères soumis à l'amine camphorique ont des convulsions et une forte salivation.

G. F. JAUBERT.

La dénitrification; G. AMPOLA et E. GARINO (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 197; 30.9.97). — Les auteurs ont isolé à l'état de pureté le *bacillus denitrificans agilis*. Ce dernier donne des cultures qui dégagent CO_2 et Az.

G. F. JAUBERT.

Sur le dosage de l'azote dans les corps organiques par le procédé de Kjeldahl-Wilfarth; R. de BOHTLINGK (*Arch. des Sc. biol. de Saint-Petersbourg*, t. 5, p. 176). — L'auteur de ce mémoire étudie méthodiquement les différentes phases du procédé d'analyse de l'azote Kjeldahl-Wilfarth, avec les modifications qu'on y peut avantageusement apporter lorsqu'il s'agit de l'appliquer aux déterminations des pathologistes et des physiologistes étudiant les échanges matériels.

Les principaux points sur lesquels M. de Böhrlinglk attire l'attention sont les suivants : soumettre à l'essai de grandes quantités de matières, pesées dans le ballon même où se doit faire la destruction; employer de petits ballons suivant le conseil de Kjeldahl; détruire la matière organique par un mélange d'acide sulfurique et d'anhydride phosphorique comme le veut Kjeldahl, avec addition de mercure comme le veut Wilfarth. Après destruction de la matière organique, neutraliser directement la liqueur en présence

de phénolphthaléine, et ajouter du talc suivant le conseil d'Argutinski; distiller dans de petits ballons; employer un tube à longue branche montante réunissant le ballon à distillation avec le réfrigérant, d'après les indications d'Argutinski; titrer au moyen du rouge congo, comme l'indique Zalewski, additionné à la liqueur titrée avant la distillation.

ARTHUS.

Détermination de la glycérine dans les vins sucrés; G. FABRIS (*Ann. del. lab. delle Gabelle Roma*; mai 1897). — L'auteur a fait des analyses comparatives, aussi bien avec la méthode officielle allemande qu'avec celle de Lecoq; pour obtenir de bons résultats il est seulement nécessaire de prendre certaines précautions: 1° le vin mélangé de chaux ne doit pas être évaporé trop à sec (seulement jusqu'à consistance semi-liquide); 2° le résidu insoluble dans l'alcool doit être bien lavé à l'alcool, mais pas trop longtemps (200 cc. suffisent); 3° la distillation de l'alcool doit être effectuée avec beaucoup de précaution; 4° si la quantité de glycérine atteint plus de 0,5 0/0, il faut refaire l'opération sur une plus petite quantité de vin.

G. F. JAUBERT.

Sur les températures indiquées par le thermomètre à résistance de platine; J. D. H. DICKSON (*Phil. Mag.*, t. 44, p. 445-459; 1.12.97). — Après avoir discuté les différentes formules proposées jusqu'ici pour relier la résistance électrique du platine aux températures du thermomètre normal à gaz, l'auteur propose la suivante:

$$R + a^2 = b(T + c)$$

qui permet de représenter plus exactement l'ensemble des résultats expérimentaux et ne prête pas aux critiques théoriques que comportent toutes les formules paraboliques quand il s'agit de représenter des phénomènes ne présentant aucun maximum.

Pour l'un des thermomètres à résistance de platine employé par MM. Griffiths et Callendar, la formule serait:

$$R + 27,03473.^2 = 1,0477427.T + 976,2342.$$

LE CHATELIER.

Emploi de la coagulation dans les travaux de laboratoire: G. FABRIS (*Soc. chem. Ind.*, t. 46, p. 872-873; 30.11.97). — La coagulation, ou, plus exactement, l'agglomération en flocons de l'argile mise en suspension dans l'eau est un phénomène analogue à la coagulation des colloïdes par les corps cristallisables. Picton

et Linder; *Chem. soc.*, 1892, p. 160, et 1895, p. 63). L'action coagulante des différents sels métalliques sur les colloïdes est très variable. Les sels des métaux trivalents sont les plus actifs, puis les sels des métaux bivalents ont un pouvoir dix fois moindre, et enfin les sels des métaux monovalents cinq cents fois moindre.

Des faits analogues s'observent avec les précipités chimiques dont quelques-uns restent indéfiniment en suspension et passent à travers les filtres quand ils sont en présence d'eau tout à fait pure, mais s'agglomèrent en flocons si l'on ajoute certains sels solubles dans l'eau. Un choix convenable de ces agents de coagulation peut être d'un secours précieux dans les analyses chimiques.

Dans un grand nombre de cas, le nitrate d'ammoniaque peut être employé avec succès; pour la précipitation du sulfate de baryte, du phosphomolybdate d'ammoniaque, par exemple.

Dans les dosages volumétriques par le chlorure d'argent, le nitrate d'alumine est d'un emploi très avantageux en activant le dépôt du chlorure.

Le ferricyanure de cobalt, le sulfure de nickel en liqueur ammoniacale sont complètement précipités et peuvent être filtrés par l'addition d'un excès de AzH^4Cl .

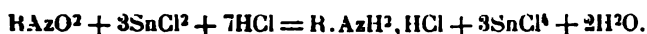
Dans tous ces phénomènes de coagulation, une partie de l'agent de coagulation est entraîné par le précipité et ne peut plus ensuite être enlevé par des lavages prolongés à l'eau pure. Mais, en employant une dissolution d'un autre sel soluble, il y a déplacement réciproque, de telle sorte que par un lavage final avec une solution saturée d'un sel ammoniacal, on pourra enlever un sel fixe et soluble qui aura été primitivement fixé sur le précipité. C'est là un fait important pour l'analyse pondérale, qui peut être mis à profit dans les dosages par le sulfate de baryte.

Les alcalis, les carbonates, phosphates et oxalates alcalins, les sulfures et polysulfures s'opposent à la coagulation. Il faut donc éviter d'employer en excès ces réactifs pour obtenir des précipités faciles à recueillir.

LE CHATELIER.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

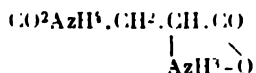
Sur la détermination du nombre de groupements AzO^2 dans les composés organiques; S. W. YOUNG et R. E. SVAIN (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 812; 20.7.97). — La réduction des groupements nitrés est effectuée quantitativement par $SnCl^2$, suivant l'équation :



On emploiera, à cet effet, une sol. de $SnCl^2$ telle que 3 cc. soient oxydés par 1 cc. d'une sol. d'I dans KI à 6 gr. par litre. — On introduit la substance pesée dans une fiole de 500 cc., on ajoute 10-15 cc. d'alc. pour dissoudre, puis on fait passer dans l'appareil un courant de CO^2 , et on ajoute un excès de la sol. titrée de $SnCl^2$ avec 20-25 cc. d'HCl concentré. On chauffe ensuite 2 h. au B.-M., toujours dans le courant de CO^2 , et on titre ensuite l'excès de $SnCl^2$ par l'iode. Les résultats sont très satisfaisants.

P. FREUNDLER.

Sur la transformation réciproque des isomères optiques l'un dans l'autre; P. WALDEN et O. LUTZ (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2795; 13.12.97). — Les auteurs ont constaté le fait singulier suivant : lorsqu'on fait agir une sol. d' AzH^3 dans l'ac. méthylique sur une sol. d'ac. chlorosuccinique gauche ou d'ac. bromosuccinique gauche dans le même solvant et si l'on suit la variation du p. rot. au polarimètre, la déviation devient peu à peu nulle, puis lévogyre. Elle devient constante au bout de 10 à 12 h. Il se dépose peu à peu dans le liquide des croûtes crist. du sel



qui est très sol. dans H^2O . $[x]_D = +27-29^\circ$ en sol. aq. et $+40^\circ$ en sol. dil. dans l'ac. méthylique. Traité par 1 mol. HCl, ce composé est transformé dans l'ac. correspondant

$$\begin{array}{c} CO^2H.CH^2.CH(AzH^3).CO^2H \\ | \\ O \end{array}$$

qui régénère le composé primitif en présence d' AzH^3 . Cet ac., qui est absolument différent de l'ac. aspartique, crist. en paillettes blanches, f. à 148° , sol. dans H^2O et HCl dilué, ins. dans l'ac. et

l'éther. Il est monobasique. $[\alpha]_D = +9^{\circ},7$ en sol. aq. — Si l'on traite cet ac. aminosuccinique par un excès de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bouillant, on obtient du malate de baryum droit. — Les mêmes produits prennent naissance lorsqu'on fait agir la triéthylamine sur les ac. chloro- et bromosucciniques gauches. Inversement, on peut obtenir un ac. aminosuccinique lévogyre en traitant de la même façon les ac. chlorosuccinique et bromosuccinique droits. — Indépendamment de la constitution de ces produits intermédiaires, qui n'est peut-être pas suffisamment établie, on peut relever le point suivant : On passe de l'ac. chlorosuccinique droit à l'ac. malique droit au moyen de l'oxyde d'Ag, tandis que l'action de AzH_3 en sol. alc., suivie d'une saponification à la baryte, donne naissance à l'ac. malique gauche. Par 2 réactions chimiques modérées, on obtient 2 antipodes optiques à partir du même composé actif.

P. FREUNDLER.

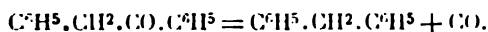
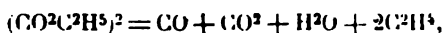
Sur la transformation réciproque des inverses optiques l'un dans l'autre ; P. WALDEN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3146 ; 10.1.98). — Lorsqu'on fait agir sur les ac. chlorosucciniques ou bromosucciniques droits ou gauches l'oxyde d'Ag humide ou AgCO_3 ou AgAzO_3 , on obtient les ac. maliques actifs de même signe que l'ac. succinique halogéné dont on est parti. — Si l'on traite les mêmes composés par KOH alc. à des températures variant entre 35 et 60° , on obtient uniquement de l'ac. fumarique, lorsque la concentration de la potasse dépasse 30 0/0. Mais si l'on opère en sol. plus diluée ($2^{\text{er}}, 6$ KOH dans 3 cc. d'alc.), à 70° , il se forme en outre une certaine quantité d'ac. malique par substitution d'un OH à l'atome d'halogène. La liqueur primitivement dextrogyre $[\alpha]_D = +30^{\circ}$ pour 15 gr. d'ac. chlorosuccinique droit] devient inactive puis lévogyre lorsqu'on la chauffe au B.-M., en même temps qu'il se dépose KCl . Finalement on recueille 7 gr. d'ac. malique gauche et 5 gr. d'ac. fumarique. — Le phénomène inverse a été constaté avec l'ac. chlorosuccinique gauche, qui fournit par le même processus de l'ac. malique droit. Les dérivés bromés se comportent de la même façon. — En résumé, les ac. succiniques chlorés et bromés fournissent des ac. maliques de même signe lorsqu'on les traite par les sels d'Ag, tandis qu'ils donnent des ac. maliques de signe inverse quand on les soumet à l'action de KOH aq. ou alc. P. FREUNDLER.

Sur un nouveau moyen d'augmenter les déviations polarimétriques ; P. WALDEN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2889 ; 13.12.97). — Pour augmenter les déviations polarimétriques de certains com-

posés, en particulier de l'ac. malique, l'auteur emploie une sol. de nitrate d'uranyle à 40 0/0 additionnée de KOH à 10 0/0. En employant 8 vol. d'une pareille sol. pour 1 vol. d'une sol. d'ac. malique à 10 0/0, on fait passer le chiffre de $[\alpha]_D$ de -1° à -450° . Le maximum d'effet est produit lorsqu'on prend 1 mol. d'acide pour 4 mol. KOH et 1 à 4 mol. de nitrate d'uranyle. — Des résultats absolument analogues ont été obtenus avec l'ac. tartrique, l'ac. quinique, le tartrate ac. de méthyle, l'ac. phénylglycolique, avec les ac. chlorosuccinique droit, bromosuccinique gauche et amylacétique droit, on ne constate au contraire aucun changement du pouvoir rotatoire, ce qui montre que l'action du nitrate d'uranyle porte exclusivement sur les groupes OH. Cette action est d'ailleurs à peu près indépendante du dissolvant.

P. FREUNDLER.

Sur la formation d'oxyde de carbone par décomposition directe; son action sur l'eau; C. ENGLER et G. GRIMM (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2921; 13.12.97). — Les auteurs constatent qu'il se dégage de notables quantités de CO dans plusieurs décompositions pyrogénées, acide formique et formiates alcooliques, oxalate d'éthyle, benzoïne, etc.



Le gaz CO réagit vers 300° sur H^2O pour donner CO^2 et H^2 .

P. FREUNDLER.

CHIMIE ORGANIQUE.

Remarques sur le mémoire de M. Hermann au sujet du nombre des carbures paraffiniques isomériques; S. M. LOSANITSCH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3059-3060; 10.1.98). — L'auteur discute la commodité de la méthode proposée par M. Hermann (*Ibid.*, t. 30, p. 1917) pour calculer le nombre des carbures saturés gras isomériques en C^n .

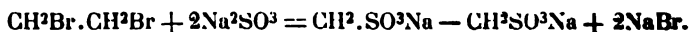
P. FREUNDLER.

Sur la décomposition de l'heptane et de l'octane à haute température; R. A. WORSTALL et A. W. BURWELL (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 815; 15.12.97). Les auteurs ont soumis un mé-

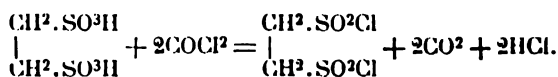
lange d'heptane et d'octane à l'action de la chaleur (900°) et ils ont isolé les produits de pyrogénéation suivants : — *Gaz*. Carbures éthyléniques. 26 0/0; méthane, 25.1 0/0; acétylène, 12.1 0/0; hydrogène, 1.4 0/0; gaz ammoniac et H²S, traces. — *Liquides et solides*. Benzène, 12,5 0/0; toluène, 3 0/0; xylène, etc., 3 0/0; naphthalène, 3.6 0/0; anthracène, 1.3 0/0; phénanthrène et chrysène, 0.2 0/0; carbures aromatiques non déterminés, bouillant au-dessus de 200°, 6.8 0/0; phénols, traces.

P. FREUNDLER.

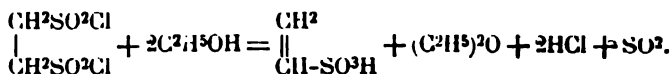
Sur les acides sulfoniques de la série grasse; acide 1.2-éthanedisulfonique; Elmer P. KOHLER (*Am. chem. Journ.*, t. 48, p. 728; 15.12.97). — L'*ac. éthanedisulfonique* s'obtient facilement en chauffant le bromure d'éthylène avec une sol. aq. concentrée de sulfite de sodium :



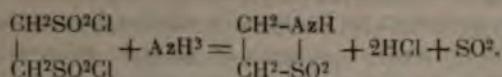
Pour éviter les réactions second. (form. de CH²Br.CH²SO³Na, etc.), on fait tomber le bromure d'éthylène dans une sol. aq. saturée de Na²SO³. Le sel de Na crist. par refroidissement. — L'*ac. libre* s'obtient plus facilement en chauffant le sulfocyanate d'éthylène avec AzO³H fumant. Aiguilles brillantes f. à 100° — PCI⁵ n'agit sur le sel de Na qu'à 100°, en donnant naissance au chlorure CH²SO²Cl-CH²SO²Cl qu'on ppte par H²O et qu'on fait crist. dans CHCl³ ou CCl⁴. Tables orthorhombiques f. à 95°. On obtient le même chlorure en faisant agir PCI⁵ sur l'*ac. éthanedisulfonique* ou en chauffant ce dernier avec COCl² sous pression



Ce chlorure se sublime vers 150° et il se décompose vers 160-165° en perdant SO² et en donnant le chlorure CH²Cl.CH²SO²Cl. L'eau le dédouble, lentement à froid, rapidement à chaud, en SO², HCl, *ac. éthanedisulfonique* et *ac. éthylène-sulfonique* CH²=CH.SO³H. Ce dernier fournit, en effet, de l'*ac. éthanedisulfonique* lorsqu'on le réduit par le sulphydrate d'ammoniaque à chaud. Son *sel d'AzH³* crist. en tables clinorhombiques, f. à 156°, sol. dans H²O et l'alc. — L'alc. décompose le chlorure de l'*ac. éthanedisulfonique* à peu près comme H²O :



Les alcools méthylique, propylique et amylique se comportent d'une façon à peu près analogue. L'ac. acétique est sans action. AzH^3 transforme le chlorure en un mélange d'éthanedisulfonate d'ammonium et d'anhydrotaurine f. à 88°



Avec l'aniline on obtient de même de l'anhydrophényltaurine et le composé $\text{C}^6\text{H}^5\text{.AzH. CH}^2\text{.CH}^2\text{.SO}^2\text{.AzHC}^6\text{H}^5$, dont le chlorhydrate crist. en longues aiguilles, sol. dans H^2O et l'al., ins. dans l'éther, f. à 71° . La base elle-même est en lamelles f. à 75° ; son *dérivé acétylé* f. à 152° . — En chauffant le chlorure de l'ac. éthanedisulfonique à 100° avec une sol. acétique d'acétamide, on obtient un mélange d'éthanedisulfonate, d'éthanesulfonate d'ammonium et du chlorhydrate de l'amide. — L'acétate de Na et les sels organiques analogues, fournissent une certaine quantité d'ac. éthylènesulfonique. La poudre de Zn réduit le chlorure de l'ac. éthanedisulfonique en donnant 53 0/0 de la théorie en ac. éthanedisulfonique.

P. FREUNDLER.

Sur la régularité d'accroissement des points d'ébullition des isomères de la série grasse; N. MENSCHUTKIN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2784 à 2791; 13.12.97). — L'auteur a constaté que les variations des points d'ébullition des alcools isomériques et en général des combinaisons saturées de la série grasse sont soumises à des règles tout à fait semblables à celles qui régissent les vitesses de réaction et d'éthérification des mêmes composés. — Ces variations dépendent : 1° de la longueur de la chaîne hydrocarbonée principale; 2° du nombre des chaînes latérales et de leur mode de soudure à la chaîne principale; 3° de la distance du point d'attache de ces chaînes au groupement fonctionnel. — Comme exemples, l'auteur cite les alcools amyliques et hexyliques.

P. FREUNDLER.

Contribution à l'étude des chaînes hydrocarbonées de la série grasse; N. MENSCHUTKIN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2778 à 2784; 13.12.97). — L'auteur a étudié la vitesse de réaction des amines grasses avec le bromure d'allyle, en opérant à 100° et en employant les proportions suivantes : amine, 2 mol.; bromure d'allyle, 1 mol.; benzène, 15 p. — Les bases étudiées sont la méthylamine, l'éthylamine, les 2 propylamines, les 4 butylamines, 6 pentylamines et

6 heptylamines. — Des valeurs de K déterminées expérimentalement, l'auteur déduit les conséquences suivantes : 1° La valeur de K décroît rapidement lorsqu'on passe d'un homologue inférieur à un homologue supérieur, pourvu que les atomes de C soient toujours simplement liés et que la chaîne reste ouverte ; — 2° Quelle que soit la constitution de l'amine, la vitesse de réaction est toujours plus grande avec le bromure de méthyle qu'avec le bromure d'allyle ; — 3° Lorsqu'on a affaire à une amine à chaîne secondaire, la vitesse de réaction varie peu lorsqu'on allonge la plus longue des branches hydrocarbonées ; — 4° Les amines à chaîne secondaire, tertiaire, etc., possèdent des vitesses de réaction plus faibles que les amines à chaîne normale renfermant en tout le même nombre d'atomes de C. — L'auteur a étudié également les vitesses d'éthérisation des alcools primaires à chaîne normale et bifurquée, au moyen de l'anhydride acétique. Il a été conduit à formuler des règles analogues à celles qui viennent d'être énoncées à propos des amines et du bromure d'allyle.

P. FREUNDLER.

Sur une nouvelle synthèse totale de la glycérine et de la dioxyacétone ; Oscar PILOTY (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3161-3169; 10.1.98). — L'auteur a décrit antérieurement la préparation de l'oxime de la dioxyacétone $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{C}=\text{Az.OH}$ à partir de la formaldéhyde et du nitrométhane (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1656). La dioxyacétone s'obtient facilement en introduisant 15 gr. de Br dans une sol. de cette oxime (10 gr.) dans 100 cc. H_2O . Il se dégage Az^2O , et la température du liquide s'élève à 40°. On neutralise ensuite par PbCO_3 et Ag^2O , on évapore la liqueur filtrée à 30° dans le vide, on reprend par l'alc. absolu et on ppte par l'éther. Le ppté sirupeux est traité de la même façon, et l'on obtient finalement un produit visqueux qui se solidifie sur SO^4H^2 et qui constitue la dioxyacétone. Rendement 95 0/0 de la théorie. La *dioxyacétone* $\text{CH}_2\text{OH.CO.CH}_2\text{OH}$ crist. dans l'acétone bouillante en tables prismatiques f. vers 70-75°, sol. dans H_2O et les dissolvants organiques, sauf l'éther et la ligroïne. — L'osazone crist. en paillettes f. à 132°. — La dioxyacétone réduit à peu près comme la lévulose. Elle n'est pas fermentescible et se transforme facilement dans des polymères dont l'un est crist. et f. à 155°, et dont l'autre est amorphe. — La *combinaison bisulfite*, $\text{C}^3\text{H}^7\text{O}^6\text{SNa}$, crist. dans l'alc. dilué en aiguilles blanches. — L'amalgame de Na réduit complètement la dioxyacétone en glycérine, en présence de sulfate d'aluminium. — La dioxyacétone est contenue dans la proportion de 53 0/0 environ dans le produit sirupeux obtenu par M. Grimaux, puis par MM. E. Fischer

et Tafel en oxydant la glycérine au moyen de AzO^3H ou de l'eau de Br.

P. FREUNDLER.

Synthèse de l'éther diéthylique du glycol hexaméthylénique et d'autres éthers dérivés du glycol triméthylénique; Arthur A. NOYES (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 766; 15.12.97). — Le point de départ de cette synthèse a été le glycol triméthylénique $\text{CH}^2\text{OH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{OH}$ qui se trouve en quantité assez notable dans la glycérine provenant de la fabrication de certains savons. — On introduit 42 p. Na dans 300 p. de glycol chauffé à 60-70°, et l'on ajoute ensuite 320 p. d'iodure d'éthyle, puis l'on chauffe le tout au B.-M. pendant 3 h. Le produit est ensuite rectifié dans le vide. — *L'éther éthylique du glycol triméthylénique* $\text{CH}^2\text{OH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5$ bout à 160-161° sous 760 mm.; $D^{25} = 0,916$; $n_D^{20} = 1,416$. — En traitant ce composé par une nouvelle quantité de Na et d'iodure d'éthyle, on obtient *l'éther diéthylique* $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{OC}^2\text{H}^5$ sous la forme d'un liquide ins. dans H^2O , doué d'une odeur de fruits. Eb. 140-141 (H = 760 mm.). $D^{25} = 0,835$. — L'action de PCl^3 sur l'éther monoéthylique fournit le *dérivé chloré* correspondant $\text{CH}^2\text{Cl}.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5$; liquide ins. dans H^2O ; eb. 130-131° (H = 760 mm.); $D^{25} = 0,957$. le *dérivé bromé* $\text{CH}^2\text{Br}.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5$ bout à 150-151°; $D^{25} = 1,300$, et le *dérivé iodé* $\text{CH}^2\text{I}.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5$ à 130-134° (H = 150 mm.); $D^{25} = 1,585$. — L'action de Na sur ces dérivés, en présence d'éther, fournit des quantités notables d'oxyde de propyle et d'*éther diéthylique du glycol hexaméthylénique* $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5$, liquide incolore, ins. dans H^2O , bouillant à 208° sous 760 mm. et à 160-162° sous 200 mm., sol. sans altération dans SO^4H^2 concentré. — Le même corps a été obtenu également à partir de l'ac. *γ-éthoxybutyrique* $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}.\text{(CH}^2\text{)}^3.\text{CO}^2\text{H}$. Celui-ci se prépare facilement en chauffant l'oxyde d'éthyle-propyle bromé avec une sol. aq. concentrée de CAzK et en saponifiant le nitrile par KOH; liquide incolore, sol. dans H^2O , bouillant à 232°. En électrolysant une sol. de cet acide *γ-éthoxybutyrique* dans un excès de carbonate de potasse, on obtient environ 20 0/0 du rendement théorique en éther diéthylique du glycol hexaméthylénique. — L'oxyde d'éthyle-propyle bromé n'est pas attaqué par l'amalgame de Na ou le couple ZnCu. Si l'on fait agir Na sur un mélange de cet éther oxyde et de benzène bromé, on obtient le composé $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5$ sous la forme d'un liquide à odeur de terpène, bouillant à 224°. $D^{15} = 0,924$. Rendement 54 0/0 de la théorie. — *L'éther γ-éthoxypropylmalonique* $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}.\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2$ a été obtenu en chauffant au

réfrigérant ascendant un mélange de malonate d'éthyle, d'oxyde d'éthyle-propyle bromé et d'éthylate de Na, liquide incolore, ins. dans H^2O . $D^{15} = 1,016$; éb. 273° . En chauffant cet éther avec KOH à 50 0/0, on obtient l'ac. correspondant qui, chauffé à 170° , fournit de l'ac. δ -éthoxyvalérianique $C^2H^5O(CH^2)^4.CO^2H$ sous la forme d'un liquide incolore, sol. dans H^2O ; éb. 252° ; $D = 0,994$.

P. FREUNDLER.

Sur la préparation des acétals; Emil FISCHER et Georg GIEBE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3053-3059; 10-1-98). — Les auteurs ont constaté qu'on peut transformer beaucoup d'aldéhydes dans les acétals correspondants en les traitant par une sol. alcoolique diluée de gaz HCl. — Ainsi l'acétal ordinaire a été préparé en mélangeant 20 gr. d'aldéhyde avec 80 gr. d'alcool renfermant 1 0/0 de gaz HCl. On laisse reposer 18 heures à froid; on ajoute 100 cc. d'eau renfermant la quantité de K^2CO^3 nécessaire pour neutraliser HCl, et on extrait le produit à l'éther. Rendement 50 0/0 de la théorie. — L'acétal de l'aldéhyde propionique se prépare de même. Rendement 60 0/0. — Avec l'œnanthol, le rendement est de 70 0/0. L'acétal $C^6H^{13}.CH(OC^2H^5)^2$ bout à 205° ($H = 774^{mm}$); $D^{17} = 0,836$. — Le diméthylformal s'obtient facilement par 2 procédés : 1° en traitant 1 p. de trioxyméthylène commercial par 2,5 p. d'alc. méthylique renfermant 1 0/0 de gaz HCl et en chauffant le mélange à 100° , 12-15 heures. Rendement 80 0/0. — 2° La sol. commerciale d'aldéhyde formique est additionnée de 1 1/2 fois son volume d'alc. méthylique à 2 0/0 de gaz HCl, et de $CaCl^2$ (1,5 p.). On chauffe 15 heures et on distille. Rendement 75 0/0. — L'acétal de l'aldéhyde glycolique, $CH^2OH.CH(OC^2H^5)^2$, obtenu par un procédé analogue, bout à 159° . (Rendement 39 0/0.) — En traitant l'acroléine par l'alc. à 1/2 0/0 de HCl, on obtient 44 0/0 de la théorie en triéthoxypropane $C^2H^5O.CH^2.CH^2.CH(OC^2H^5)^2$. — Avec l'aldéhyde $\alpha\beta$ dibromopropionique, la réaction s'effectue à 100° , en 4 h., et l'on obtient le dérivé $C^2H^3Br(OC^2H^5)CH(OC^2H^5)^2$ sous forme d'un liquide peu sol. dans H^2O , bouillant à 104° sous 14^{mm} , $D^{15} = 1,185$. Rendement 55 0/0 de la théorie. — L'acétal de l'aldéhyde benzoïque se prépare en chauffant 60 h. à 100° 1 p. d'aldéhyde avec 5 p. d'alcool à 1 0/0 de gaz HCl. Rendement 50 0/0. — L'acétal de l'aldéhyde p-nitrobenzoïque se forme déjà à froid en 24 h.; éb. 206° ($H = 774^{mm}$). Il possède une odeur agréable et se solidifie vers 25° . Rendement 77 0/0. L'isomère ortho constitue un liquide jaunâtre bouillant à 139° sous 11^{mm} et à 276° sous 762^{mm} . Il devient solide à basse température. — L'acétal de l'aldéhyde anisique s'obtient comme celui

de l'aldéhyde benzoïque (60 h. à 100°). Rendement. 40 0/0. Liquide incolore d'odeur agréable, se solidifiant à basse température; éb. 253° sous 764^{mm}. $D_{20}^{25} = 1,078$. — L'acétal du pipéronal se forme dans les mêmes conditions. Rendement 35 0/0. éb. 270° sous 757^{mm}. Le procédé ne paraît pas pouvoir être appliqué facilement aux oxyaldéhydes.

P. FREUNDLER.

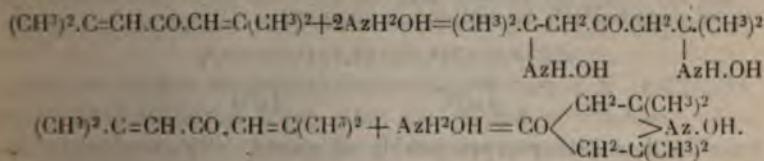
Sur un cas remarquable de polymérisation rapide du chloral; J. W. MALLET (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 809; 15.12.97). — L'auteur signale le cas d'un échantillon de chloral conservé plusieurs mois sans altération dans un tube scellé, qui s'est polymérisé brusquement en se transformant en méta-chloral. Le phénomène a été accompagné d'un échauffement si violent que le tube a été complètement brisé.

P. FREUNDLER.

Action du sodium sur la méthylpropylcétone et sur l'acétophénone; Paul C. FREER et Arthur LACHMANN (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 878; 15.12.97). — En faisant agir Na sur la méthylpropylcétone, il se dégage H et l'on obtient un ppté blanc, stable à l'air, décomposé par H²O, qui répond à la formule C²H⁵ONa. L'action de C⁶H⁵COCl sur ce corps en présence d'éther anhydre, donne naissance à la dibenzoylméthylpropylcétone CH³.CH²C(COC⁶H⁵)².COCH³, qui crist. dans l'alc. bouillant en lamelles f. à 115°, et à divers produits non saturés et chlorés, dont la constitution n'a pas été complètement élucidée. — L'action de Na sur l'acétophénone donne naissance à un dérivé sodé analogue, que le chlorure de benzoyle transforme en un mélange de tribenzoylméthane, de la pinacone correspondant à l'acétophénone, et d'une cétone bouillant à 180-182° sous 14 mm. — Avec l'oxyde de mésityle, on obtient les mêmes produits qu'avec l'acétone.

P. FREUNDLER.

Sur l'action de l'hydroxylamine sur la phorone; C. HARRIES et Fritz LEHMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2726; 27.11.97). — L'action de l'hydroxylamine sur la phorone donne naissance, suivant les conditions, à une triacétonedihydroxylamine (ou à son anhydride), ou à une triacétonehydroxylamine cyclique (*D. ch. G.*, t. 30, p. 231) :

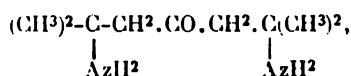


La *triacétonedihydroxylamine* se prépare en mélangeant une sol. de 50 gr. de phorone dans 100 cc. d'alc. méthylique avec une sol. obtenue en traitant le chlorhydrate d'hydroxylamine (53 gr.) par Na (16 gr.) dans l'alc. méthylique et en filtrant pour séparer NaCl. Après 4 jours, on ajoute une sol. de 33 gr. d'ac. oxalique anhydre dans de l'éther sec; l'oxalate $C^9H^{20}Az^2O^3(CO^2H)^2$ se pptle sous la forme d'une poudre qui crist. dans l'alc. dilué bouillant en prismes f. à 165° avec décomposition. — Pour isoler la base, on dissout l'oxalate dans HCl dilué, on sature par Na^2CO^3 et on épuise par l'éther. Sirop incrist., sol. dans H^2O et les diss. organiques, réduisant la liqueur de Fehling; éb. 135° sous 20 mm. — H^2O bouillante ne l'altère pas. — Le *chlorhydrate* crist. dans l'alc. éthéré en paillettes f. à $116-120^\circ$ avec décomposition, très sol. dans H^2O , l'alc. et l'éther. En traitant ce sel par AzO^2Na , on obtient un

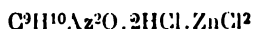
dérivé dinitrosé $(CH^3)^2.C-CH^2.CO.CH^2.C(CH^3)^2$ qui crist. en
 $\begin{array}{c} \text{Az(OH).AzO} \quad \text{Az(OH).AzO} \\ | \quad \quad | \end{array}$

paillettes verdâtres peu solubles. — Les alcalis bouillants transforment la triacétonedihydroxylamine dans l'anhydride déjà décrit, $(CH^3)^2.C.CH^2CO.CH^2.C(CH^3)^2$.

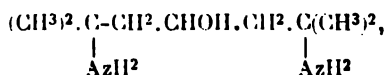
$\begin{array}{c} \text{AzH}—O—\text{AzH} \\ | \quad \quad | \end{array}$. Le *bromhydrate* et l'*iodhydrate* crist. en paillettes; le *chloraurate* est en paillettes et le *chloroplatinate* en prismes orangés. — La réduction de la triacétone-dihydroxylamine (10 gr.) au moyen de HCl fumant (200 cc.) et de Zn en poudre (60 gr.), fournit de la *triacétone-diamine*



qui bout à 95° (H. = 12 mm.); le *chlorozincate*



crist. en tables sol. dans H^2O bouillante, ins. dans l'alc. et l'éther. Il se décompose à 298° . L'oxalate $C^9H^{20}Az^2O.2(CO^2H)^2$ crist. en aiguilles blanches, f. à 189° avec décomposition, sol. dans l'alc. dilué. Les autres sels ont été décrits par Heintz (*Ann. Chem.*, t. 203, p. 336). — Si l'on réduit la triacétone-dihydroxylamine (3 gr.) ou son anhydride par l'amalgame de Na à 3,5 0/0 (300 gr.), en sol dans SO^4H^2 , on obtient le composé



qui crist. dans l'éther en prismes rhombiques f. à 99° , so. dans l'alcl.

et H_2O ; éb. 205-210°. — La triacétonehydroxylamine cycliques'obtient avec un rendement de 10 0/0 en mélangeant 100 p. de phorone avec une sol. d'hydroxylamine dans l'alc. méthylique, préparée en partant de 50 gr. de chlorhydrate et de 33 gr. de Na et renfermant par conséquent 1 mol. de méthylate de Na en excès. Après 4-5 jours, on neutralise par l'ac. oxalique, on chasse l'alc. par distillation dans le vide et on déplace la base par Na^2CO_3 . Celle-ci est isolée au moyen de l'éther. Elle crist. peu à peu en paillettes blanches. L'*ionhydrate* $\text{C}^9\text{H}^{17}\text{AzO}^3.\text{HI}$ se présente sous la forme de prismes f. à 180°. sol. dans les dissolvants organiques, sauf l'éther. Le *chloraurate* et le *chloroplatinate* sont très sol. dans H_2O . L'*oxalate* crist. en prismes f. à 85°, sol. dans H_2O et l'alc., ins. dans l'éther. — Le *dérivé benzoylé* se présente sous la forme d'aiguilles, f. à 117°, sol. dans H_2O et les dissolvants organiques. — La réduction de la triacétonehydroxylamine, au moyen de l'amalgame de Na en sol. ac., donne naissance à un composé basique $\text{C}^9\text{H}^{21}\text{AzO}^2$, f. à 57°, éb. 235°. Le *chloraurate* crist. en prismes jaunes, sol. dans l'alc., l'éther et H_2O . — La triacétonehydroxylamine agit sur l'organisme comme paralysant du système nerveux. P. FREUNDLER.

Recherches sur les acides succiniques substitués, K. AUWERS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 298, p. 147-151; 23.11.97). — L'auteur résume dans cette note les résultats qu'il a obtenus avec div. collaborateurs. Il rectifie et complète le tableau reproduit précéd. [*Bull.* 3 t. 18, p. 11] pour ce qui est relatif aux trois ac. méthyléthylsucciniques :

	Fusion.	K.
N° 10. Acide asym. méthylethylsuccinique.....	101°	0,0095
N° 11. Acide sym. h.-méthyléthylsuccinique.....	180°	0,0213
N° 12. Acide sym. m.-méthyléthylsuccinique.....	101-102°	0,0212

Des 24 ac. possibles $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ manquent encore l'acide *butyl tertiaire*, *malonique* et les deux stéréo-isom. *α,β*-diméthylglutariques. L'aut. estime que l'ac. *α,β*-diméthylglutarique décrit récem. t. 16, p. 1874 par Montemartin est un mél. des deux stéréo-isomères. — Le fait que l'ac. diisopropylsuccinique sym. n'offre qu'une seule modif. est peut-être dû à l'accumulation de groupes CH_3 et non à la complication de la moléc. ; en effet l'ac. budéylsuccinique sym. offre deux stéréo-isom. comme les autres ac. succiniques dialcylés. ED. WILLM.

Sur les acides méthyléthylsucciniques sym. : K. AUWERS et R. FRITZWEILER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 298, p. 154-166). — On les a préparés par l'action de l'éther *α*-bromobutyrique sur le

méthylmalonate d'éthyle sodé, à 160-180°. L'éther de l'ac. tricarboné ainsi obt. dist. à 158-161° (16 mm.) et donne après saponific. par SO^4H^3 ét. et b. les deux ac. sym. méthyléthylsucciniques qu'on sépare par cristall.; l'acide fumaroïdique cristall. d'abord en longues aiguilles, tandis que l'eau-mère renferme principalement l'ac. maléinoïdique plus fus. ainsi que des dér. glutariques. Pour éliminer ces derniers, le produit séché à 180° a été distillé dans le vide; ce qui passe au delà de 160° peut être considéré comme renf. les dér. glutariques. L'ac. le plus fus. f. à 101-102° après passage par le sel de Ca. — L'ac. fumaroïque crist. dans l'eau chaude en longues aig. aplaties f. à 180°, sol. dans l'alco., l'éther, l'acétone, peu dans le chlorof. et le benz., insol. dans la ligroïne. L'eau à 17° en dissout 3 0/0. La solution du sel de Na donne à chaud un ppté avec les sels de Ni, Zn, Cd; à froid avec les sels de Ag, Cu, Pb, Ba (cristallin). Le sel de Ca ne se ppte qu'à ch. et se redissout, par le refroid.; il cristall. par évap. en lames anhydres. — L'ac. f. à 101-102° n'est peu sol. que dans la ligr. L'eau à 12° en dissout 15.6 0/0. Son sel de Na donne à chaud avec le sel de Ni un ppté crist. qui se rediss. par le refroid.; de même avec SO^4Zn , SO^4Mn , SO^4Cd ; il ppte à f. les sels de Ag, Cu, Pb, Ba, Ca; le sel de Cu ne se rediss. pas à chaud.

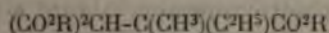
L'acide f. à 180° se transf. lentement par la chal. (210-220°) en ac. fus. à 102°; l'anhydride b. à 245°. Le chlorure d'acétyle ne provoque la transf. ni de l'un ni de l'autre. HCl ét. transf. partiellem. l'ac. f. à 180° en acide f. à 102° (env. 10 0/0); la transf. inverse est plus complète. — *Acide méthyléthyl-p.-tolidosuccinique (fum.)*

$$\begin{array}{ccc} \text{CH}^3.\text{CH}.\text{CO}^2\text{H} & & \text{CH}^3.\text{CH}.\text{COAzHC}^7\text{H}^7 \\ | & & | \\ \text{C}^2\text{H}^5.\text{CH}.\text{COAzHC}^7\text{H}^7 & \text{ou} & \text{C}^2\text{H}^5.\text{CH}.\text{CO}^2\text{H} \end{array}$$

(par l'anhydride et la p. toluidine). Il crist. en fines aig. f. à 175-176°.

— La *crésylimide* $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \vdots \\ \text{CO} \end{array} > \text{AzC}^7\text{H}^7$ (déshydr. par chlorure d'acétyle) crist. en aig. f. 109-110° sol. l'alco., l'éth., le benz., peu dans l'eau et dans la ligr. L'action de la chal. sur l'ac. tolidosuccinique donne une imide fus. à 88-89°. — L'*anilide acide* f. à 164-165°; le *phénylimide* f. à 103-104°. — Le *toluide acide* (du dér. mal.) est en lames f. à 147-148°; le crésylimide f. à 109-110° (ainsi le chlorure d'acét. transf. les acides fum. et mal. en deux anhydrides diff. tandis qu'il donne avec l'acide tolidé la même imide). L'*anilide acide* (mal.) crist. en aig. f. à 139-140°; l'imide qui en dér. est la même qu'avec le dér. fum. — Le *naphthalide acide* a été obt. à l'état de mél. des deux isom. l'une en lamelles, l'autre en aig. La *naphtylimide* $\text{C}^{14}\text{H}^{17}\text{AzO}^2$ est en pr. f. à 159-160°. ED. WILLM.

Sur l'ac. méthyléthylsuccinique asym.; K. AUWERS et R. FRITZWEILER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 298, 166-177). — Il a été obtenu par l'action de l'éther malonique sodé sur l'éth. méthyléthylacétique. Pour préparer ce dernier, les auteurs ont d'abord préparé l'éther éthylmalonique, (b. à 208-214°); puis l'éther éthylméthylmalonique (b. à 207-215°) par éthylation et méthylation success. de l'éth. malonique, saponifiant ensuite l'éther et chauffant l'ac. éthylméthylmalonique à 150-160° pour lui enlever CO². L'ac. éthylméthylacétique a ensuite été bromuré d'après la méthode Hell-Volhard-Zelinsky et éthérifié. L'éther bromé dist. à 168-170°; à 65-66° (15 mm). L'action de l'éther malonique sodé sur cet éther bromé, pour obtenir l'éth. tricarboné



ne donne qu'un faible rendement (29 0/0). La sépar. des dér. glutariques formés en même temps a été faite par distill. des anhydrides formés à 150-180°. L'acide méthyléthylsuccinique passe à 145-155° (80 mm.), vers 240° (765 mm.); le dér. glutarique ne passe qu'à 190-210° (30 mm.). — L'acide méthyléthylsuccinique asym. crist. dans l'eau en pr. limpides orthorh. f. à 103-104°, très sol. dans l'alc., l'éther, peu dans le benz. fr. Ces propr. sont celles de l'ac. isopimélique de Bauer et Hell. L'eau à 15° en diss. 15,4 0/0. On a trouvé pour sa conduct. élect. K = 0,0095. Suit la descr. des sels de Cd(+ 2H²O), de Cu, Ni, Sr, Ca. — L'anilide

acide $\text{C}^2\text{H}^5 \begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \diagup \end{matrix} \text{C}-\text{CO}^2\text{H}$ crist. en pr. aplatis f. à 168-169°. —
 $\text{CH}^3, \text{COAzHC}^6\text{H}^5$

Le phénylimide $\text{C}^{13}\text{H}^{15}\text{AzO}^2$ est en aig. f. à 60-61°. Le p-toluide acide est en fines aig. f. à 162°; la crésylimide $\text{C}^{14}\text{H}^{17}\text{AzO}^2$ est en aig. f. à 64-65°. — Le naphthalide acide crist. en aig. soyeuses f. à 179° et la naphtylimide $\text{C}^{17}\text{H}^{12}\text{AzO}^2$ en aig. f. à 96-97°.

ED. WILLM.

Acide isopropylsuccinique dér. de l'amylène; K. AUWERS et F. MEYER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 298, p. 177-179). — L'amylène b. à 29-35° a été converti en dicyanure et l'ac. provenant de la saponif. de ce nitrile a été reconnu pour de l'ac. isopropylsuccinique; il fond après plusieurs crist. dans le benz. et dans l'eau à 116°, comme l'ac. décrit par Baeyer et Oehler et comme celui qu'on obt. par fus. de l'ac. camphorique avec KOH.

ED. WILLM.

Sur les acides bidécylsucciniques sym.; K. AUWERS et F. BETTERIDGE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 298, p. 179-181, 23.11.97). —

L'acide laurique $C^{10}H^{21}.CH^3.CO^2H$ a été bromuré d'après la méth. Hell-Volhard, puis éthérifié. L' α -bromolaurate d'éthyle dist. à 170-174° (41 mm.). Traité par Ag moléc. cet éther bromé a fourni

l'éth. bidécylsuccinique $C^{10}H^{21}-CH.CO^2C^2H^5$ qui dist. à 200-265°
 $C^{10}H^{21}-CH.CO^2C^2H^{15}$

(12 mm.). L'acide *fum.* libre crist. dans un mél. de benz. et de ligroïne en aig. blanches f. à 134° presque insol. dans l'eau. Son isomère *maléique*, qui reste dans la liq. mère crist. en pr. déliés, f. à 74°, très sol. dans les liq. organ. et insol. dans l'eau.

ED. WILLM.

Sur les acides chlorobromosucciniques stéréo-isomériques;

P. WALDEN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2883; 13.12.97). — L'auteur a préparé un des ac. chlorobromosucciniques racémiques en chauffant en vase clos, à 125° puis à 140°, 40 gr. d'ac. chlorofumarique avec 35 gr. d'une sol. de gaz HBr dans l'ac. acétique. Le produit crist. par refroidissement en tables f. avec décomposition à 235-237°. Distillé avec un excès de P^2O^5 , cet ac. se transforme en anhydride chloromaléique (éb. 205°). — En le chauffant avec KOH et de l'al. méthylique, on obtient de l'ac. racémique et de l'ac. tartrique inactif. — L'éther diéthylique crist. en aiguilles f. à 60°, sol. dans l'al. — L'autre ac. chlorobromosuccinique n'a pas pu être obtenu par ce procédé. On le prépare en saturant de Cl sec une sol. de 16 gr. Br dans 60 gr. $CHCl^3$ refroidi, ajoutant ensuite 15 gr. d'anhydride maléique, saturant de nouveau de Cl, et exposant le tout dans un vase clos à la lumière solaire. Lorsque l'anhydride est complètement dissous, on évapore le contenu du tube et

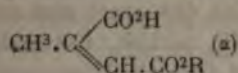
l'on obtient l'anhydride $\begin{matrix} CHCl-CO \\ | \\ CHBr-CO \end{matrix} > O$, sous forme de paillettes

hygroscopiques, f. à 78°, sol. dans $CHCl^3$. — L'acide crist. en tables f. à 165°, sol. dans H^2O et l'éther acétique; distillé sur P^2O^5 , il se transforme en anhydride chloromaléique; chauffé avec H^2O , il donne de l'ac. chlorofumarique. HCl fumant l'isomérisé à chaud, et l'on peut obtenir ainsi la 1^{re} modification. L'éther diéthylique est liquide. — Lorsqu'on prépare le chlorure de chlorofumaryl en traitant l'ac. tartrique par PCl^3 , on obtient en même temps en petite quantité deux dérivés phosphorés de l'ac. tartrique qui sont doués du pouvoir rotatoire, et qui ont fait croire à M. Perkin que le chlorure de chlorofumaryl possédait l'activité optique.

P. FREUNDLER.

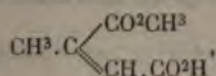
Sur la préparation des éthers d'acides bibasiques; R. ANSCHUTZ et J. DRUGMAN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2649; 22.11.97). —

Les auteurs ont préparé un certain nombre d'éthers d'ac. bibasiques non encore décrits, en chauffant l'ac. avec une sol. alc. de gaz HCl à 1 0/0 (E. Fischer et A. Speier, *D. ch. G.*, t. 28, p. 3252) et en soumettant ensuite le produit brut à la distillation fractionnée pour séparer l'éther neutre de l'éther acide qui bout plus haut. — Ils ont obtenu ainsi les composés suivants : *Itaconate acide de méthyle* $\text{CH}^2=\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CO}^2\text{H} \\ \diagdown \text{CH}^2.\text{CO}^2\text{CH}^3 \end{smallmatrix}$, f. 67°; éb. 149° (H=12^{mm}). — *Itaconate acide d'éthyle*, f. à 45°; éb. 153° (H=12^{mm}). — *Fumarate acide d'éthyle* $\text{CO}^2\text{H}.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, f. à 66°; éb. 147° (H=16^{mm}). — Les éthers acides de l'ac. mésaconique du type



s'obtiennent par le procédé indiqué plus haut; leurs isomères (β)

$\text{CH}^3.\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CO}^2\text{R} \\ \diagdown \text{CH}.\text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$, résultent de la saponification partielle des éthers neutres. — Le *mésaconate acide de méthyle* α $\text{CH}^3.\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CO}^2\text{H} \\ \diagdown \text{CH}.\text{CO}^2.\text{CH}^3 \end{smallmatrix}$, f. à 36° et bout à 145° (H=15^{mm}); l'*éther éthylique* f. à 42°; éb. 150° (H=15^{mm}); le *mésaconate acide de méthyle* β



f. à 61-62°, et l'*éther éthylique* à 67-68°.

P. FREUNDLER.

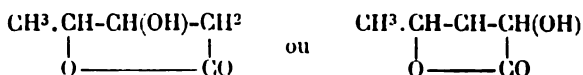
Sur la régularité de l'éthérification des acides bibasiques dissymétriques de la série grasse; Richard ANSCHUTZ (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2652; 22.11.97). — Les résultats expérimentaux décrits dans le mémoire précédent permettent de tirer les conclusions suivantes : *Lorsqu'on éthérifie par l'alc. et HCl un ac. bibasique dissymétrique, c'est dans le CO²H relié au carbone tertiaire de préférence au carbone quaternaire que le radical alc. s'introduit.* — Cette règle a été vérifiée à propos des éthers itaconiques, mésaconiques, camphoriques, etc. — Les éthers ainsi obtenus (α), sont plus facilement saponifiables que leurs isomères (β).

P. FREUNDLER.

Transposition moléc. des α -oxy-acides en acides γ et α -cétoniques; Rud. FITTIG (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 299, p. 1-49; 8.12.97). — L'ac. *benzoylpropionique* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{CO}^2\text{H}$ a été obt. par

M. Bürcker à partir du benzène et de l'anhydride succinique sous l'influence de AlCl_3 [*Bull.* (2) t. 35, p. 17]. Fittig et Leoni [*Id.* (3), t. 4, p. 501, l'ont obt. ensuite en décomp. par l'eau l'ac. phényl-bromoacétonique et remarquèrent que leur acide s'identifie mieux avec l'ac. phényl- α -oxycrotonique obt. par la cyanhydrine de l'aldéh.

cinnamique $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}=\text{CH}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CAz} \end{smallmatrix}$. Un examen comparatif a montré l'identité de tous ces acides qui, d'après leurs réactions constituent l'acide benzoylpropionique, réactions analogues à celle que donne l'ac. lévulique, comme lui acide γ -cétonique. Il faut donc admettre que l'ac. phényl- α -crotonique se transforme en acide cétonique par migration d'atomes. Cette transposition inattendue a motivé l'étude de l'ac. dérivé de la cyanhydrine de l'aldéhyde crotonique ; cet acide a été obt. mais non caractérisé par Lobry de Bruyn [*Bull.* (2), t. 42, p. 159]. Cet acide n'est autre que l'ac. lévulique $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$ provenant de la transf. de l'ac. α -oxypenténique d'abord formé, $\text{CH}^3.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}^2\text{H}$. La transf. est moins complète que dans le cas précédent, aussi a-t-on pu isoler l'ac. oxypenténique lui-même et des produits intermédiaires en traitant à basse températ. la cyanhydrine diss. dans l'éth. pur par HCl conc. La même méthode a permis d'obt. l'ac. phényloxycrotonique. — Dans la transf. de l'oxyacide en ac. cétonique il se forme comme prod. interméd. une oxylactone

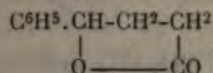


produite sans doute par hydratation d'un acide non saturé $\text{CH}^3.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}^2\text{H}$ résultant de la déshydratation de l'oxyacide. Cette oxylactone est bien un prod. de passage car elle est transf. en ac. lévulique par HCl étendu.

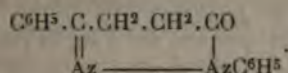
L'ac. phényloxycrotonique éprouve une autre transform. ; si on saponifie la cyanhydrine par de la soude étendue, au lieu de HCl étendu, on obtient un autre isom. qui est un ac. α -cétonique, soit l'ac. benzylpyruvique $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{CO}^2\text{H}$. ED. WILLM.

Sur l'acide phényl- α -oxycrotonique ; R. FITTIG et Max GINSBERG (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 299, p. 11-25). — La saponification de la cyanhydrine de l'aldéhyde cinnamique (dont les auteurs décrivent la prép.) par HCl à 70° bouillant, fournit un acide ayant les prop. de l'ac. phényloxycrotonique de Peine (*Bull.*, t. 45, p. 213) et de Matsumoto, ainsi que celles de l'ac. benzoylpropionique de

Bürcker (par benzène et anhyd. succinique) et de Fittig et Leoni (ébull. de l'ac. phényl-bromoparaconique avec l'eau). Le sel de Ba est anhydre (F. et L.), tandis que B. lui assigne $2H^2O$; le sel de Ca crist. avec $4H^2O$ ($3H^2O$ d'après B.). — Tiemann et Biedermann [*Bull.* (3), t. 8, p. 1065] ont obt. par rédi. de l'ac. dérivé de l'al. cinnamique, un composé f. à 39° qu'ils ont envisagé comme la *phényloxybutyrolactone* $C^{10}H^{10}O^3$. Les aut. ont reconnu que ce corps ne renf. que $C^{10}H^{10}O^2$ et const. la *phénylbutyrolactone*



— Tiemann et Biedermann, puis Pulvermacher (t. 10, p. 718) ont décrit un dér. phénylhydrazinique du soi-disant ac. phényloxy-crotonique $C^{10}H^{14}Az^2O$ f. à 98° , auquel ils ont assigné une formule invraisemblable. Ce même dérivé est fourni par l'ac. benzoylpropionique de Bürcker et const. l'anhydride de l'hydrazone



— La lactone non saturée $C^{10}H^8O^2$, f. à 92° , que T. et B. ont obt. par l'action de l'anhyd. acét. et qu'ils ont envisagé comme le phé-

nylcroton- α -lactone, est la γ -lactone $C^6H^5.C=CH.CH^2$; en effet, on

l'obt. avec l'ac. benzoylpropionique de B., soit par l'act. de l'anhyd. acét., soit par dist. sèche. — Cette γ -lactone fixe Br^2 en sol. sulfo-carbonique, mais le dibromure formé se décomp. au contact de l'air humide en HBr et ac. benzoyl-bromopropionique $C^{10}H^9BrO^3$ qui crist. dans CS^2 ch. en crist. asymétriques (mesures de M. Soellner). C'est ainsi que l'angelicalactone fournit l'ac. bromolévulique.

Acide phényl- α -oxycrotonique $C^6H^5.CH=CH.CH(OH)CO^2H$. — Pour préparer cet acide, en évitant sa transf. en ac. benzoylpropionique, il faut saponifier le nitrile oxycinnamique par HCl conc. On diss. 10 gr. de nitrile dans 30 gr. d'éther, refr. à 0° et on y ajoute assez d' HCl conc. pour qu'on ait un mélange homogène par l'agitation. Par le repos, il se dépose des crist. formés en partie de AzH^3Cl . Après trois jours, on étend d'eau et on épuise la sol. par l'éther. Celui-ci dissout l'ac. phényloxy-crotonique; dans la sol. aqueuse se trouve, en outre en suspension un corps blanc qui est l'amide de cet acide. — L'ac. phényloxy-crotonique crist. dans l'eau ch. en aig. f. à 137° ; le p. de f. s'abaisse après plusieurs

fus. successives. Il est peu sol. dans l'eau froide, presque insol. dans le benz., le chloroforme et CS_2 . — Le sel $(\text{C}^{10}\text{H}^9\text{O}^3)_2\text{Ba}$ est très peu sol., même à chaud. Le sel de Ca (anhydre) est aussi très peu sol. Le sel d'Ag se ppté en flocons volum. — L'*amide* $\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{COAzH}^2$ crist. dans l'eau b. en lamelles f. à $141^\circ,5$. — L'ébull. de l'ac. phényl- α -crotonique avec HCl à $70/0$ le convertit en ac. benzoylpropionique qui f. à 116° . Comme produit interméd., on a constaté la form. de phénylcrotolactone f. à 91° .

ED. WILLM.

Recherches sur l'ac. phényl- α -oxycrotonique; R. FITTIG et Nic. PETKOW (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 299, p. 25-34). — Cet acide fixe facilement Br^2 pour donner l'ac. *phényl-dibromoxybutyrique* $\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CO}^2\text{H}$ peu sol. dans l'éth., le benz., CS_2 , sol. dans le chlorof. d'où il crist. en petits pr. f. à 151° . L'eau décomp. cet acide en donnant la phénylbromoxybutyrolactone $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{BrO}^3$ f. à 138° . — La réduction de l'ac. phényloxycrotonique par Hg^2Na , fournit l'ac. *phénylisocrotonique* f. à 86° , de Fittig et Jayne, qui a été caract. par son sel d'Ag et par son dibromure, f. à $137-138^\circ$. Parmi les prod. de la réd., on a, en outre trouvé de l'ac. *phénylbutyrique* f. à $47-48^\circ$ et un ac. f. à 100° qui n'a pas été caractérisé.

Ac. benzylpyruvique ou phényl- α -cétobutyrique



— Cet isomère de l'ac. phényloxycrotonique se produit lorsqu'on fait bouillir pendant 2 h. cet acide avec de la soude à $50/0$. Il est très sol. dans l'éth., le benz., le chlorof., pas dans CS_2 ; il crist. dans l'éth. additionné de ligr. en tables brillantes, f. à 46° , peu sol. dans l'eau fr. Il renf. $11/2\text{H}^2\text{O}$ qu'il perd en partie dans le vide en s'altérant. Le sel de Ca $(\text{C}^{10}\text{H}^9\text{O}^3)_2\text{Ca} + \text{H}^2\text{O}$ crist. en lam. par le refr., ainsi que le sel de Ba $(\cdot\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O})$; le sel d'Ag est un ppté caillé. — La nature cétonique de cet acide a été constatée par sa *phénylhydrazone* $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{O}^2$ qui crist. en pr. incol. f. à $144-145^\circ$. Une ébull. prolongée avec HCl étendu ne modifie pas cet acide. L'analgame de Na le transf., par fixation de H^2 , en ac. *phényl- α -oxybutyrique* f. à $104^\circ,5-105^\circ$. — L'*amide phényl- α -oxycrotonique* est encore plus facil. transf. par la soude que l'acide, et on obt. une amide de même composition $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{AzO}^2$ qui crist. en hexagones, f. à $179-180^\circ$, peu sol. dans l'eau ch., le chlorof., le benz., sol. dans l'alc. b. et constituant sans doute l'*amide benzylpyruvique* $\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CO}\cdot\text{COAzH}^2$.

ED. WILLM.

Sur l'acide α -oxypenténique; R. FITTIG et Milton Fr. SCHAACK
(*Lieb. Ann. Ch.*, t. 299, p. 34-49) 8.12.97 — *Cyanhydrine de l'ald.*

crotonique $\text{CH}^3.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CAz} \end{smallmatrix}$. Pour la préparer, on ajoute peu à peu, et alternativement, CAzK en poudre et HCl à une sol. de l'aldéhyde dans 2 vol. d'éther refr. à -10° . C'est un liq. mobile, dist. à $132-134^\circ$ dans le vide (15^{mm}). Sa transf. en *ac. α -oxypenténique* $\text{CH}^3.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}(\text{OH})\text{CO}^2\text{H}$ s'effectue par l'action de HCl conc. sur sa sol. éthérée durant qlqs h. à 0° , puis durant 5 jours à la tempér. ordinaire. Après add. d'eau, on épuise la liq. par l'éther et l'on évap. la sol. éthérée. On purifie l'acide en passant par le sel de Ca qui se dépose de sa sol. aq. en crist. feuilletés renf. $3\text{H}^2\text{O}$, un peu sol. dans l'alcool. L'acide libre est sol. dans le chlorof. et dans l'éther, d'où CS^2 ou la ligr. le sépare à l'état sirupeux. Il est incristallisable à -18° . Le *sel* $(\text{C}^5\text{H}^7\text{O}^3)^2\text{Ba}$ cristall. par le repos en mamelons anhydres. Le *sel de Zn* $(+2\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O})$ crist. en agrég. hémisphériques d'aig. Le *sel d'Ag* est un ppté cristallin. — L'ac. oxypenténique en sol. chloroformique absorbe Br^2 pour donner l'ac. $\beta\gamma$ -dibromo- α -valérianique $\text{CH}^3.\text{CHBr}.\text{CHBr}.\text{CH}(\text{OH})\text{CO}^2\text{H}$ qui crist. en aig. plumeuses ou dans le chlorof. add. de ligr. en pr. transparents; le point de f., d'abord à $60-79^\circ$, s'élève peu à peu, par exposition dans le vide, à $104-105^\circ$.

La transform. de l'ac. α -oxypenténique en *ac. lévulique* $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$ a lieu par l'ébull. avec HCl conc. ét. de 40 0/0 d'eau. L'ac. lévulique, qui se forme imméd. lorsqu'on saponifie la cyanhydrine du crotonal par HCl ét. et b., a été caractérisé par ses sels de Ca $(+3\text{H}^2\text{O})$ et d'Ag et par sa *phénylhydrazone* $\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{Az}^2\text{O}^2$, f. à 108° . — En faisant b. l'oxypenténate de Ca avec HCl conc., ét. de 2 vol. d'eau, on obt. comme produit interméd.

l'oxylactone $\begin{array}{c} \text{CH}^3.\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}^2 \\ \text{O} \quad \text{CO} \end{array}$ ou $\begin{array}{c} \text{CH}^3.\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CH}(\text{OH}) \\ \text{O} \quad \text{CO} \end{array}$, liq.

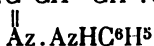
épais, sol. dans l'eau, peu sol. dans l'éther. Traitée par la chaux, cette oxylactone donne un sel $(\text{C}^5\text{H}^6\text{O}^4)^2\text{Ca}$ très sol. dans l'eau et dans l'alc. et crist. en petits prismes donnant, par ébull. avec HCl, de l'ac. lévulique; c'est donc bien un prod. intermédiaire de transf. — Un autre prod. intermédiaire paraît être la lactone non saturée $\text{CH}^3.\text{C}=\text{CH}.\text{CH}^2$

$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CO} \end{array}$ qui, comme l'a montré Wolff, se transf. très facilement en ac. lévulique.

ED. WILLM.

Recherches sur l'ac. β -benzoylpropionique; Max KUGEL
(*Lieb. Ann. Ch.*, t. 299, p. 50-66; 8.12.97). — Cet acide a été pré-

paré suiv. les indic. de Burcker [*Bull.* (2), t. 35, p. 17]. Fondu avec 2 mol. de phénylhydrazine, il donne la *phénylhydrazonhydrazide* $C^6H^5.C-CH^2-CH^2.COAz^2H^2C^6H^5$

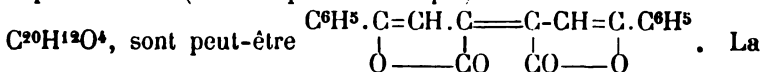


qui crist. en pr. pyramidés, f. à

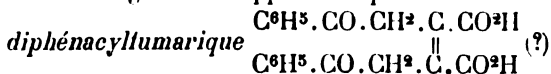
195°, sol. à ch. dans l'acétone, l'ac. acétique, l'alc. amylique, insol. dans les autres liquides neutres, Sa sol. dans SO^4H^2 est col. en violet par FeCl. Son ébull. avec HgO et l'alcool, n'a pas fourni de prod. d'oxydation. — L'hydrazonhydrazide brute cède à l'alc. b. un comp. qui crist. en aig. microscopiques, f. à 98-99°, sol. dans l'éth., le benz., etc., insol. dans l'eau; c'est l'*anhydride de la phénylhydrazone* $C^6H^5C \begin{array}{l} \nearrow CH^2-CH^2 \\ \searrow Az-Az.C^6H^5 \end{array} \begin{array}{l} >CO \\ >CO \end{array}$. — En traitant l'ac. benzoyl-

propionique par l'anhydr. acét., l'auteur a obtenu, comme Ginsberg (voir plus haut), la γ -lactone non saturée $C^{10}H^8O^2$, f. à 92-93°, qui distille avec la vap. d'eau, mais en même temps il se forme un prod. de même composition qui ne distille pas et qui fond à 227° en une masse rouge brun; cet isomère ou polymère (?) crist. en prismes sol. dans l'alc., le benzène; peu dans l'éther, insol. dans l'eau; il se diss. dans SO^4H^2 d'où l'eau le reppte.

Lorsqu'on fait bouillir la sol. alcool. de la γ -lactone avec $FeCl^3$, il se ppte des crist. microsc. d'un rouge foncé aux reflets bleuâtres (l'isomère f. à 227° ne donne rien). Ce comp. est sublimable; il est insol. dans l'eau, l'alcool, peu sol. dans l'éth. et le chlorof. Sa sol., très ét. dans le benzène offre une fluoresc. bleue. Il se dissout dans SO^4H^2 avec une col. verte, puis bleue, qui vire au rouge à 100°; l'eau ppte de la sol. des pr. microsc. jaunâtres. L'analyse et le poids moléc. (déterm. par ébulliscopie) conduisent à la formule



potasse alcool. diss. ce prod, avec une belle coul. r, et la sol. se prend en une bouillie crist, qui, dissoute dans l'eau, donne, par HCl, un ppté amorphe jaune $C^{20}H^{16}O^6$, qui perd $2H^2O$ vers 130° en régénér. le prod. rouge; c'est un acide insol. dans l'eau, le chlorof., le benz., sol. dans l'ac. acétique chaud et cristallisable. Le sel d'Ag $C^{20}H^{14}O^6Ag^2$ est un ppté amorphe. Cet acide est peut-être l'ac.



Chauffée au B.-M., la sol. acétique du prod. d'oxyd. rouge fournit un *isomère* peu sol., qui crist. en pr. jaunes, sublimables sans fondre; cet isomère se forme aussi par l'action de HCl fum. à 180°.

L'action du chlorure de benzoyle sur l'ac. benzoylpropionique, fournit un composé $C^{20}H^{14}O^3$ crist. dans l'alcool aq. en prismes déliés f. à 191-192°, sol. dans l'alcool, l'éth., l'ac. acét., etc. Sa nature n'a pas été établie.

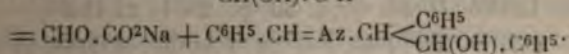
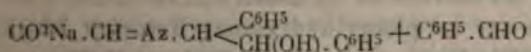
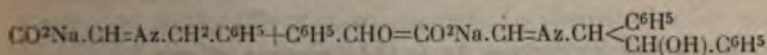
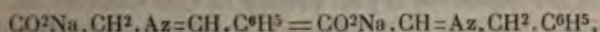
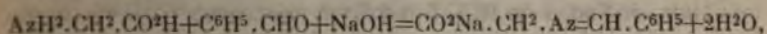
Le benzoylpropionate de méthyle $C^9H^9O.CO^2CH^3$ se concrète à —15° en une masse crist., f. à 18-20°.5 et dist. à 187-187°.5. L'éther éthylique f. à 18-19°.5 et dist. à 192°, 5 (33 mm), données qui diffèrent de celles de Burcker et de Peine. — Chauffé à 100° avec AzH^3 alcoolique, fournit un composé bronzé qui se dépose et qui est accompagné, après 24 h. de repos, de prismes orangés sol. dans l'alcool b. Ce comp. orangé renferme $C^{10}H^{10}OAz$; il se colore en rouge par la chaleur et f. à 233°; il est peu sol. dans le chlorof., l'acétone, le benz. b., insol. dans CS^2 ; SO^4H^2 le dissout et l'eau le ppte. Le comp. bronzé, d'un jaune vert, est en lamelles microsc. donnant une poudre d'un bleu foncé; il est insol. dans l'éth., le chlorof., le benzène, un peu sol. à ch. dans l'alc. et le xylène, sol. dans le nitrobenz. et, avec une coul. bleue, dans le phénol, avec une coul. verte dans SO^4H^2 . Il a pour compos. $C^{10}H^7OAz$. — La majeure p. de l'éther est transf. par AzH^3 alcool. en comp. qui restent diss. avec une coul. rouge vineux et qui sont pptés par l'eau. Le prod. ppté est sol dans l'ac. acét., le chlorof., l'alc., l'éth. acét., un peu dans le benz. b. Sa comp. n'est pas établie. — La comp. $C^{10}H^{10}OAz$

a peut-être pour constit. $C^6H^5.C=CH-CH^2$
 $\begin{array}{c} | \\ AzH- \\ | \\ CO \end{array}$; quant à $C^{10}H^7OAz$, la

formule doit sans doute être doublée et le prod. a alors la même constit. que le prod. d'oxyd. rouge, avec AzH à la place de chaque at. d'oxyg. lactonique.

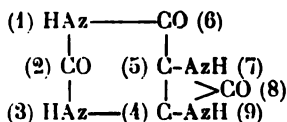
ED. WILLM.

Sur une réaction générale des α -amino-acides du type $R.CH(AzH^2)CO^2H$; E. ERLÉNMEYER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2896; 13.12.97). — L'auteur a montré que l'action de la benzaldéhyde sur le glycolle en sol. alcaline pouvait être représentée par les équations suivantes :

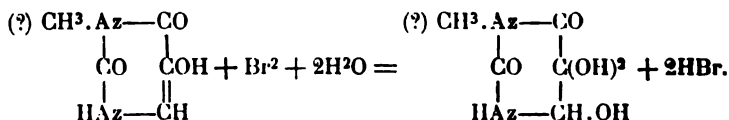


Cette réaction a été appliquée à d'autres α -amino-acides (ac. aspartique, leucine et tyrosine). Les produits de la réaction ont été identiques à ceux obtenus à partir du glycocolle. P. FREUNDLER.

Sur l'acide δ -méthylurique; WOLF von LEBEN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 298, p. 181-187, 23.11.97).— Des 4 ac. monométhyluriques possibles d'après la formule



Suivant la position 1.3.7.9 qu'occupe CH^3 (à la place de H) on en connaît 3, les acides β et γ (positions 9 et 7) et l'un des deux premiers, celui de Hill (ac. α de Fischer); l'oxydation le dédoublant en urée et méthylalloxane, le méthyle doit occ. la pos. 1 ou 3. L'auteur a obtenu le 4^e, ξ , soit aussi 1 ou 3 par condens. de l'ac. méthylisodialurique avec l'urée. L'ac. méthylisodialurique a été préparé en oxydant l'ac. méthylisobarbiturique de Lehmann par le brome :



L'ac. méthylisodialurique crist. dans le vide en rosettes sol. dans l'eau. Pour le transf. en ac. méthylurique il a été broyé avec son poids d'urée et introduit dans 6 p. SO^4H^2 , chauffé à 50° puis à 100°; en versant la sol. dans l'eau, l'ac. δ -méthylurique se ppte. On le fait crist. dans 500 à 600 p. d'eau b. avec décolor. par le noir animal. Il se dépose en prismes microsc. renfer. $\text{C}^6\text{H}^6\text{Az}^4\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$, se déshydratant à 150° Oxydé par PbO^2 il donne la méthylallantoïne $\text{C}^5\text{H}^8\text{Az}^4\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$ fus. à 246°, tandis que la méthylallantoïne dér. de l'ac. α de Hill. f. à 225° et crist. avec $\frac{1}{2}$ H^2O . Reste à déterminer quelle est la pos. précise de CH^3 dans les ac. α et δ .

ED. WILLM.

Sur quelques dérivés de la théobromine et sur l'action du chloroforme sur la phénylhydrazine; Heinrich BRUNNER et Heinrich LEINS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2584; 22.11.97). — Les auteurs ont préparé quelques dérivés de la théobromine (*propyl, iso-*

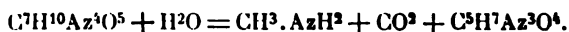
propyl, butyl et amylothéobromine) en chauffant le dérivé argentique de la théobromine avec les iodures alcooliques correspondants à 100°, en vase clos, pendant 24 h. Les produits ont été recrist. dans l'alcool. Ils constituent pour la plupart des poudres crist., peu sol. dans l'alc. et H²O froide, sol. dans le chloroforme, l'éther et l'alc. bouillant. Ils fondent > 270°. — La *nitro-théobromine* C⁷H⁷(AzO²)-Az⁴O² a été obtenue en chauffant la théobromine avec AzO³H; poudre microcrist., jaunâtre, f. > 270°, peu sol. dans les dissolvants usuels sauf l'alc. bouillant et H²O chaude. — L'*amino-théobromine* C⁷H⁷(AzH³)Az⁴O² s'obtient en réduisant la précédente par l'amalgame de Na en sol. aq.; poudre blanche, f. > 270°, sol. dans HCl et NaOH, peu sol. dans l'alc. et H²O. — Les auteurs ont constaté que le chloroforme réagit sur la phénylhydrazine en donnant naissance à du chlorhydrate de phénylhydrazine et à des produits non encore étudiés.

P. FREUNDLER.

Sur une nouvelle détermination de la constitution de la théobromine; Emil FISCHER et Fritz FRANK (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2604; 27.11.97). — En saturant de Cl sec de la théobromine en suspension dans du chloroforme jusqu'à dissolution complète, on obtient un *composé chloré*, crist. en prismes peu stables que H²O transforme en un ac. nouveau, l'*ac. théobromurique*, C⁷H⁸Az⁴O⁵; prismes aciculaires sol. dans H²O, l'acétone et l'alc. bouillant, très peu sol. dans l'éther et le chloroforme, F. 178° avec décomposition. La sol. aq. de cet acide rougit le tournesol et se décompose en perdant CO² quand on la chauffe. Elle ne donne pas la réaction de la murexide et ne réduit pas AzO³Ag ammoniacal. Les *éthers* de cet ac. s'obtiennent soit en saturant de gaz HCl une sol. alc. de ce dernier, soit en décomposant par l'alcool correspondant le dérivé chloré de la théobromine. L'*éther éthylique* C⁹H¹²Az⁴O⁵ crist. en prismes f. à 208°, sol. dans HCl dilué et dans l'alc. froid. — L'*éther méthylrique* C⁸H¹⁰Az⁴O⁵, f. à 135-136°; il est peu sol. dans l'alc.

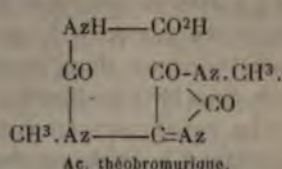
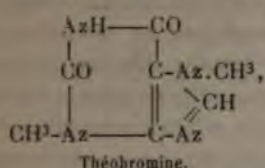
En chauffant à 80° une sol. aq. concentrée d'ac. théobromurique, celui-ci perd CO² et se transforme en *méthylparabanate de méthylurée* C⁹H¹⁰Az⁴O⁴, qui crist. dans l'alc. en aiguilles f. à 127°, et qui se décompose vers 195°. Ce composé est sol. dans H²O et l'alc. chaud, peu sol. dans l'acétone et l'éther. Les alcalis le décomposent à chaud en méthylurée et en ac. oxalique. La phénylhydrazine agit d'une façon analogue. — Le méthylparabanate de méthylurée peut être préparé synthétiquement en mélangeant des sol. aq., concentrées, bouillantes de méthylurée et d'ac. parabanique ou en chauffant à 100°, en vase clos, pendant 24 h., 1 mol. d'oxalate d'éthyle

avec 2 mol. de méthylurée. — En réduisant l'ac. théobromurique (1 p.) par HI de $d=1,96$ (10 p.), et PH^4I , on obtient un composé répondant à la formule $\text{C}^7\text{H}^8\text{Az}^4\text{O}^4$, auquel les auteurs ont donné le nom d'*anhydride hydrothéobromurique*; il crist. en aiguilles incolores, f. à 255° avec décomposition, peu sol. dans H^2O et l'alc., sol. dans AzH^3 et les alcalis en donnant les sels correspondants de l'ac. *hydrothéobromurique* $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{Az}^4\text{O}^5$; celui-ci crist. en aig. sol. dans H^2O bouillante et renfermant $1\text{H}^2\text{O}$. L'ac. anhydre (séché à 110°), f. à 225° en se décomposant. Il est peu sol. dans l'alc., l'acétone et H^2O froide, sol. dans les alcalis. HCl dilué bouillant le transforme peu à peu en anhydride. L'*éther éthylique* crist. en aiguilles, f. à 203° , peu sol. dans l'alc. et H^2O . — Lorsqu'on chauffe l'ac. hydrothéobromurique avec $\text{Ba}(\text{OH})^2$ en sol. aq., on le dédouble en CO^2 , méthylamine et en un nouveau composé, l'ac. *théurique* :



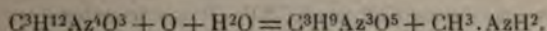
L'ac. *théurique* $\text{C}^5\text{H}^7\text{Az}^3\text{O}^4$ crist. dans H^2O en prismes f. avec décomposition à 246° , peu sol. dans les dissolvants organiques, sol. dans les alcalis. La sol. ammoniacale réduit les sels d'Ag. La constitution de ce composé n'a pas été établie. — En traitant à froid l'éther théobromurique par HCl saturé à -10° , on dédouble le premier en *carbonyldiméthylurée* $(\text{CH}^3\text{AzH}.\text{CO}.\text{AzH})^2\text{CO}$; celle-ci constitue une poudre crist. f. à 197° , peu sol. dans H^2O et les dissolvants organiques, sol. dans les alcalis qui la décomposent à chaud en donnant de l'ac. méthylecyanurique. Elle ne ppté pas par $\text{Ag}.\text{AzO}^3$, et ne colore pas en violet les sol. de CuSO^4 . — La carbonyldiméthylurée peut être obtenue en chauffant en vase clos à 100° , pendant 5 h., 1 mol. de COCl^2 et 2 mol. de méthylurée. Rendement 20 0/0. — Le *dérivé nitrosé* $\text{C}^5\text{H}^8\text{Az}^4\text{O}^3.\text{AzO}$ s'obtient en traitant une sol. aq. du composé précédent par SO^4H^2 et AzO^3Na ; poudre amorphe jaunâtre f. à 120° avec décomposition, peu sol. dans H^2O et les dissolvants organiques. — H^2O bouillante dédouble ce dérivé nitrosé en ac. *méthylecyanurique* et en *méthylbiuret*. On purifie le 1^{er} par des crist. dans H^2O . Paillettes blanches, répondant à la formule $\text{C}^4\text{H}^5\text{Az}^3\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$; l'ac. anhydre (séché à 100° ou sur SO^4H^2), f. à 286° , il se sublime aisément et se dissout dans H^2O et les diss. organiques. — Chauffé avec KOH normale (2 mol.) et CH^3I (2 mol.), il se transforme en isocyanurate de méthyle, f. à 176° . On peut aussi préparer l'ac. méthylecyanurique en chauffant avec NaOH à 20 0/0 (10 p.), la carbonyldiméthylurée (1 p.). Rendement 85 0/0. Les eaux-mères de l'ac. méthylecyanurique renferment

du *méthylbiuret* $C^3H^7Az^3O^2$, qui crist. dans l'alc. en prismes f. à 166° , sol. dans H^2O chaude et les dissolvants organiques (coloration violette avec $CuSO^4$). — Le *dérivé nitrosé* crist. en paillettes f. à 135° avec décomposition, peu sol. dans l'alc. — Les auteurs attribuent à l'ac. théobromurique la constitution suivante, en se basant sur le fait que c'est un produit d'oxydation de la théobromine et sur la nature des produits de dédoublement :



P. FREUNDLER.

Sur l'acide tétraméthylurique; Emil FISCHER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3009; 10.1.98). — L'ac. *tétraméthylurique* $C^9H^{12}Az^4O^3$ a été préparé par méthylation directe de l'ac. urique (*ibid.*, t. 17, p. 1784). Il fond à 228° et possède une saveur amère. 1 p. d'acide se dissout dans 3 p. d' H^2O bouillante et dans 27 p. d'alc. bouillant, et dans 39 p. d' H^2O froide. Il crist. en aiguilles prismatiques du système clinorhombique. — Chauffé avec 1 p. de $POCl^3$, à 160° , l'ac. tétraméthylurique se transforme en chlorocaféine. Rendement 70 0/0 au bout de 10 h. de chauffe. — En saturant de Cl une sol. aq. froide à 1 0/0 d'ac. tétraméthylurique, on obtient de l'allocaféine f. à 206° (*Ann. Chem.*, t. 215, p. 275). 1 p. d'allocaféine se dissout dans 60 p. d'alc. absolu bouillant. Ce composé est peu sol. dans H^2O , et très sol. dans SO^4H^2 et les alcalis froids. L'eau de baryte bouillante le décompose en donnant de l'ac. mésoxalique. L'oxydation de l'ac. tétraméthylurique sera représentée par l'équation :



Si l'on sature de Cl une sol. chloroformique d'ac. tétraméthylurique, on obtient un composé $C^9H^{12}Az^4O^4$, qui crist. dans l'alc. bouillant en aiguilles incolores f. à 229° , et qui se sublime facilement. L'eau de baryte le dédouble en ac. mésoxalique. L'auteur lui donne le nom d'ac. *oxytétraméthylurique*. — En agitant l'ac. tétraméthylurique (3 p.) avec 2 mol. KOH (à 5 0/0), à froid, on le décompose complètement en méthylamine, CO^2 , et une base $C^8H^{14}Az^4O^2$, la *tétraméthyluréidine*, qui crist. dans l'acétone en prismes f. à $166-168^\circ$, sol. dans H^2O et l'alc., peu sol. dans l'éther

et l'acétate d'éthyle. Le sulfate est ins. dans le chloroforme, sol. dans H^2O et l'alc.

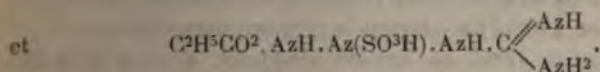
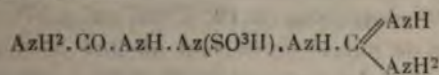
P. FREUNDLER.

Sur l'acide méthylurique et sur l'acide diméthylurique-1.7;
Emil FISCHER et Hans CLEMM (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3089; 10.1.98). — L'ac. méthylurique-1 se prépare facilement à partir de la théobromine. On oxyde celle-ci par HCl et $KClO^3$, et on pppte le produit par H^2S , ce qui donne de la diméthylalloxantine. Celle-ci est ensuite traitée par AzO^3H , et se transforme en méthylalloxane. $C^5H^6Az^2O^5$ (prismes durs, incolores, f. avec décomposition vers 156° , sol. dans H^2O bouillante). — On chauffe ensuite le méthylalloxane (4 p.) avec une sol. concentrée de sulfite d'ammonium (12 p.) à 80° pendant 6 h. On laisse ensuite refroidir, on essore le ppté de méthylthionurate d'ammonium, et on le transforme au moyen de HCl gazeux en méthyluramile $C^5H^7Az^3O^3$ (paillettes blanches sol. dans H^2O ; rendement 65 0/0). Le méthyluramile (1 p.) est ensuite chauffé au B.-M. avec 1 p. de $CAzOK$ et 3 p. H^2O , jusqu'à disparition de la coloration rouge. Par refroidissement, il crist. du méthylpseudo-urate de K qu'on décompose par HCl . — L'ac. méthylpseudo-urique, $C^6H^8Az^4O^4$ se présente sous la forme de fines aiguilles f. avec décomposition vers 220° , sol. dans 35 p. d' H^2O bouillante. — L'ac. méthylpseudo-urique se transforme en ac. méthylurique, lorsqu'on le chauffe avec 9 p. d' HCl à 20 0/0, au B.-M., pendant 1 h. Rendement 80 0/0. On purifie en le transformant en sel de Mg ; celui-ci crist. en aiguilles sol. dans H^2O bouillante. L'ac. méthylurique $C^6H^6Az^4O^3$ est également en aiguilles qui se décomposent sans fondre à 400° . Il est sol. dans les alcalis et AzH^3 mais non dans les carbonates. 1 p. d'ac. se dissout dans 2050 p. d' H^2O bouillante. Le sel de Ba et celui de Ca constituent des masses crist.; celui d' Ag est amorphe, et celui de Mg renferme 7 H^2O qu'il perd à 200° . L'ac. méthylurique donne la réaction de la murexide (avec KCl et $KClO^3$). Il se transforme en ac. diméthylurique-1.3 lorsqu'on le traite par KOH (2 mol.) et CH^3I (1 mol.) à 50° . On fait crist. le produit dans 80 p. d' H^2O bouillante. — L'ac. diméthylurique-1.7 se prépare de la façon suivante : on chauffe 3 p. de méthylalloxane avec 5 p. de méthylamine à 33 0 0 saturée préalablement à 0° de SO^2 , pendant 1 h. à 80° , et l'on traite la sol. refroidie par HCl en excès. On obtient ainsi le diméthyluramile mélangé de méthyluramile, qu'on transforme immédiatement en ac. diméthylpseudo-urique (poudre crist. peu sol. dans H^2O), et l'on chauffe enfin ce dernier avec HCl à 20 0/0. On obtient ainsi de l'ac. diméthylurique-1.7, qu'on fait crist. dans H^2O

bouillante; paillettes blanches f. avec décomposition vers 390°, sol. dans les alcalis. Le sel de K crist. en aiguilles répondant à la formule $C^7H^7Az^4O^3K$; celui d' AzH^4 et celui de Ba sont en paillettes, et celui d'Ag est amorphe et noircit à la lumière. P. FREUNDLER.

Sur une prétendue synthèse de la xanthine à partir de l'acide cyanhydrique; Emil FISCHER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3131; 10.1.98). — M. A. Gautier a publié autrefois qu'en chauffant un mélange de CAzH dilué et d'ac. acétique, il a obtenu en petite quantité de la xanthine et de la méthylxanthine. — L'auteur a répété ces expériences en chauffant en vase clos à 140-145° 10 cc. d'ac. cyanhydrique, 28 cc. d' H^2O et 3 cc. d'ac. acétique pendant 3 à 4 h. — Il a obtenu ainsi 0^{gr},04 d'un produit solide, peu sol. dans H^2O , qui donnait les réactions de la xanthine avec AzO^3Ag ammoniacal, avec $HgCl^2$ et avec AzO^3H , mais non par la réaction de la murexide qui est caractéristique de la xanthine et de ses homologues. — L'auteur en conclut que M. A. Gautier a eu entre les mains un produit autre que la xanthine. P. FREUNDLER.

Sur quelques dérivés du prozane; Johannes THIELE et Wilhelm OSBORNE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2867; 13.12.97). — Les auteurs ont donné le nom de *prozane* au composé hypothétique $AzH^2.AzH.AzH^2$. — En faisant agir CAzK sur le nitrate de diazoguanidine, ils ont obtenu le cyanure $CAz.Az=Az.AzH.C \begin{smallmatrix} \swarrow AzH^2 \\ \searrow AzH \end{smallmatrix}$ qui crist. en aiguilles jaunâtres peu sol. dans H^2O et qui se décompose complètement vers 200°. — Les ac. minéraux transforment ce cyanure en formamido-diazo-amino-formamidine $AzH^2.CO.Az=Az.AzH.C \begin{smallmatrix} \swarrow AzH \\ \searrow AzH^2 \end{smallmatrix} + H^2O$, qui crist. en aiguilles jaunes détonant à 140°. — Le chlorhydrate se décompose à 141°. L'éther $C^2H^5CO^2.Az=Az.AzH.C \begin{smallmatrix} \swarrow AzH \\ \searrow AzH^2 \end{smallmatrix}$ crist. en aiguilles jaunes f. à 162°. En traitant ces 2 derniers composés par $NaHSO^3$ à froid, on obtient 2 ac. sulfonés,



que les alcalis décomposent en régénérant les constituants.

La réduction modérée de la formamide donne naissance au composé $\text{AzH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{AzH} \cdot \text{AzH} \cdot \text{AzH} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$, qui se détruit spontanément, déjà à basse température.

P. FREUNDLER.

Sur l'influence des chaînes latérales sur la vitesse de réaction des dérivés benzéniques; N. MENSCHÜTKIN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2966-2976; 10.1.98). — L'auteur a déterminé les vitesses de réaction d'une série de composés: 1° *Bromure d'allyle et toluidines* (minimum de vitesse en position ortho, maximum en position méta); — 2° *Dipropylamine et bromonitrobenzènes* (minimum méta, maximum ortho); — 3° *Bromure d'allyle et chloranilines* (minimum ortho, maximum para); — 4° *Constantes de dissociation des ac. chlorobenzoïques et oxybenzoïques* (minimum para, maximum ortho); — 5° *Action du bromure d'allyle sur les xyloïdines et sur les cumidines* (voir le mémoire original). L'auteur déduit de ces résultats qu'aucun des schémas plans proposés actuellement pour représenter le noyau benzénique ne peut expliquer les variations des vitesses de réaction des différents isomères.

P. FREUNDLER.

Sur l'existence de dérivés cycliques possédant une liaison en position para (*suite*); A. LADENBURG et W. HERZ (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3043-3045; 10.1.98). — M. Rodalsky aurait obtenu une méthylène-pipérazine, $\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}^2=\text{CH}^2$ en condensant 2 mol. de pipérazine avec 1 mol. d'aldéhyde formique. Si cette combinaison existait, on serait forcé d'admettre une liaison interne en position para. — D'après les auteurs, cette méthylène-pipérazine possède une formule beaucoup plus complexe que celle que lui attribue M. Rodalsky. Les chiffres trouvés par cet auteur en cryoscopant une solution phénolique du corps en question, n'auraient aucune valeur, car la méthylène-pipérazine se décompose complètement en solution phénolique.

P. FREUNDLER.

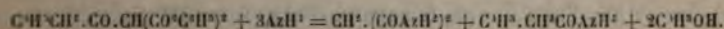
Sur les dérivés de l'acide benzène-sulfonique; T. H. NORTON (*Journ. of. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 835; 27.8.97). — L'auteur a préparé à l'état de pureté un certain nombre de dérivés de l'ac. benzène-sulfonique. Le bromure $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{SO}^2\text{Br}$ s'obtient en broyant le sel de Na sec avec PBr^5 lavant le produit avec H^2O froide, et séchant sur CaCl^2 . C'est un liquide visqueux, $d=1,693$ à 21° , éb. $140-141^\circ$. — Le sel de Na pur crist. en paillettes blanches, anhydres, f. avec décomposition à 450° , peu sol. dans l'alc., ins.

dans l'éther et le benzène. 1 p. de sel se dissout dans 1.75 p. d'H²O froide et dans 1 p. d'H²O bouillante. — Le sel de K crist. en longs prismes, f. à 408°, sol. dans 0,66 p. d'eau froide et dans 0,29 p. d'eau bouillante. — Le sel d'AzH³ s'obtient par double décomposition entre celui de Ba et (AzH³)²SO⁴; paillettes hygroscopiques qui se décomposent à 236°, ins. dans l'éther et le benzène, sol. dans 1,02 p. d'H²O et 5,2 p. d'alc. à froid, et dans 0,31 p. d'H²O et 3,1 p. d'alc. bouillants. — Le sel de Li C⁶H⁵.SO³Li crist. en aiguilles, f. au rouge sombre. 1 p. de sel se dissout dans 1,02 p. d'H²O et 1,5 p. d'alc. à froid, et dans 0,5 p. d'H²O et 0,9 p. d'alc. à chaud.

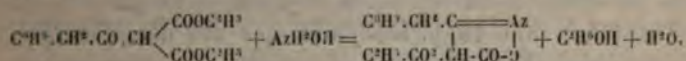
P. FREUNDLER.

Sur la décomposition des éthers des acides sulfoniques par l'eau, par les acides et par les sels; J. KASTLE, Paul MURRILL et Jos. C. FRAZER (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 894; 15.12.97). — Le résultat principal de ces recherches est le suivant : la saponification des éthers sulfoniques est accélérée par la présence des acides et des sels, ainsi que par la chaleur. P. FREUNDLER.

Sur l'éther phénacétylmalonique; Herm. METZNER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 298, p. 374-390; 23.11.97). — Cet éther, dont l'auteur décrit la prépar. par le chlorure de phénylacétyle et l'éther malonique sodé a déjà été obt. par Schott [*Bull* (3), t. 16, p. 1902]. — Chauffé avec HCl de 1,1 de D, il a fourni la benzylméthylacétone C⁶H⁵.CH²-CO.CH³. — La soude le dédouble en éther malonique et ac. phénylacétique. Un dédouble. analogue est produit par AzH³ concentrée qui donne les amides malonique et phénylacétique :



L'hydroxylamine le transf. en *benzylisoxazolone-carbonate d'éthyle* :

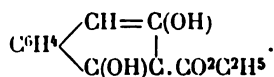


Cette isoxazolone crist. dans l'eau alcoolisée en lamelles se ramollissant à 124° et f. à 143°, sol. dans l'alc., l'éth., le chloro^l, insol. dans l'éth. de pétrole. FeCl³ colore la sol. alcool. en rouge et oxyde la sol. aq. Elle est sol. dans les alcalis et la sol. ammon. ppte les sol. métalliques. Le sel de Ag renferme C¹³H¹²AzO⁴Ag.

Schott a décrit l'action de la phénylhydrazine qui lui a fourni l'éther 1 phényl-3 benzyl-5 pyrazolone-4 carbonique ; l'aut. a obt. en outre, en chauff. au B.-M. 5 cc. d'éth. phénacétylmalonique diss. dans 40 cc. d'ac. acét. crist. avec 2 cc. de phénylhydrazine,

la 1 phényl-3 benzyl-5 pyrazolone
$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CO} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{AzH} - \text{Az} \cdot \text{C}^6\text{H}_5 \end{array}$$
 précipitable par l'eau et crist. en tables f. à 131-134°, sol. dans les alcalis.

1.3 Dioxynaphthalène-2 carbonate d'éthyle



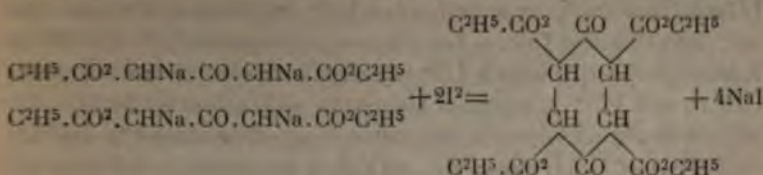
Il se produit par digestion de l'éther phénacétylmalonique avec SO^4H^2 à froid pendant 24 heures puis pptant par l'eau. Ce comp. crist. dans l'alcool aq. en aig. fus. à 83-84°. Sa sol. alcool. est colorée en bleu puis en brun par FeCl^3 . Sol. dans les alcalis, il en est ppté par CO^2 . Le dér. diacétylé crist. en fines aig. f. à 64°. L'action de AzH^3 sur le dér. dioxynaphthalique ne porte que sur un groupe OH ; l'amine formée $\text{C}^{13}\text{H}^{13}\text{O}^3\text{Az}$ crist. dans l'alcool et f. à 168-172°. La monanilide, sol. dans l'alc. et dans l'éth., crist. dans l'ac. acét., en tables rhombiques f. à 185°. — La bromuration de l'éther en sol. acét. donne un dér. dibromé $\text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{O}^4\text{Br}^2$ ou $\text{C}^{13}\text{H}^{12}\text{O}^4\text{Br}^2$ qui crist. en aig. jaunes f. à 159-160°. — La réd. de l'éther dioxynaphthalène-carbonique fournit le naphthalène.

La saponific. de l'éther par la baryte, à l'abri de l'air, à la temp. de 80° fournit le sel de Ba ; l'acide dioxynaphthalène-carbonique $\text{C}^{10}\text{H}_6(\text{OH})^2\text{CO}^2\text{H}$, mis en liberté de ce sel est très altérable et crist. dans l'eau b. en faisceaux d'aig. f. à 145° avec perte de CO^2 . Son sel ammoniacal ppte les sol. conc. de BaCl^2 et de CaCl^2 , ainsi que les sels de Pb, Cd, Ag. — Le dioxynaphthalène 1.3 ou naphtorésorcine $\text{C}^{10}\text{H}_6(\text{OH})^2$ dér. de cet acide par perte de CO^2 (déjà par ébull. de sa sol. aq.) a déjà été décrit par Friedlander et Rüdts [Bull. (3) t. 16, p. 1555] ainsi que son dér. diacétylé f. à 55° (56° d'après Fr. et R.).

ED. WILLM.

Sur la préparation de l'éther hydroquinonetétracarbonique à partir de l'acétone-dicarbonate d'éthyle ; H. von PECHMANN et Ludwig WOLMANN (D. ch. G., t. 30, p. 2569 ; 22.11.97). — En traitant par I, le dérivé monosodé ou disodé de l'éther acétone-

dicarbonique, on obtient de l'éther hydroquinone-tétracarbonique :



On dissout 23 gr. de Na dans 100 gr. d'acétonedicarbonate d'éthyle additionné de 1 lit. d'éther anhydre, puis l'on ajoute à la liqueur 127 p. de I en solution étherée. On filtre, on évapore et on fait crist. le produit dans l'alcool. Aiguilles fusibles à 133°,5 (Nef. *Chem. Soc.*, t. 53, p. 449).

P. FREUNDLER.

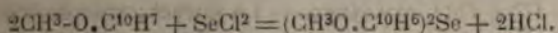
Sur l'anéthol et sur ses isomères; W. R. ORNDORFF, G. L. TERRASSE et D. A. MORTON (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 845; 15.12.97). — Les auteurs ont repris l'étude de l'anéthol et de ses isomères dans le but d'en déterminer la constitution. Ils sont arrivés aux résultats suivants : le méthylchavicol de M. Eykman et l'estragol de M. Grimaux sont identiques. Le méthanéthol liquide est un stéréoisomère de l'anéthol, tandis que le méthanéthol solide, l'isoanéthol liquide et l'anisoïne sont des polymères de l'anéthol. Les 2 premiers ont le poids moléculaire double. — Lorsqu'on chauffe l'anéthol sous pression à 250-275°, on le transforme en iso-anéthol, en méthoxy-p.-toluène et en méthoxy-p.-propylbenzène.

P. FREUNDLER.

Sur quelques dérivés organo-métalliques; A. MICHAELIS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2821; 13.12.97). — L'auteur et ses élèves ont préparé plusieurs séries de combinaisons organo-métalliques et organo-métalloïdiques en faisant réagir les chlorures de sélénium, de tellure, de bismuth, etc, sur certains composés aromatiques.

P. FREUNDLER.

Sur les dérivés organiques du sélénium; A. MICHAELIS et A. KUNCKELL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2823; 13.12.97). — Les auteurs ont étudié l'action du chlorure de sélénium SeCl_2 sur les éthers oxydes du naphтол, sur les phénols et sur les cétones. — La réaction s'effectue à froid, en sol. étherée. Elle est assez énergique.



La combinaison $(\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^{10}\text{H}^6)_2\text{Se}$ constitue une masse crist.

rougeâtre, sol. dans CHCl_3 , peu sol. dans l'alc., f. à 138° . — L'isomère- β . crist. en aiguilles f. à 162° , sol. dans le benzène, peu sol. dans CHCl_3 et l'alc. — Les dérivés éthyliques $\text{Se}(\text{C}^{10}\text{H}^8.\text{OC}^2\text{H}^5)^2$ fondent respectivement à 149° (α), aiguilles jaune citron sol. dans CHCl_3 , et à 176° (β , aiguilles blanches). — L'action de SeCl_2 sur le phénol donne naissance à une masse rouge répondant à la formule $\text{Se}(\text{C}^6\text{H}^4.\text{OH})^2$, sol. dans l'alc., CHCl_3 et les alcalis. — Le sélénophénol $\text{Se}(\text{C}^{10}\text{H}^8.\text{OH})^2$ crist. dans l'alc. en paillettes rougeâtres, f. à 186° . — Le produit de l'action de SeCl_2 sur la résorcine, $\text{SeO}[\text{C}^6\text{H}^3.(\text{OH})^2]^2$, constitue une masse amorphe, rougeâtre, f. à 173° , sol. dans l'ac. et les alcalis. — Le tétrachlorure SeCl_4 s'unit directement à l'acétone en sol. dans l'éther anhydre, pour donner la combinaison $(\text{CH}^3\text{COCH}^3)_2\text{SeCl}_2$, sous forme d'aiguilles blanches f. à 82° , sol. dans l'alc. et l'éther; H_2O la décompose peu à peu. — La combinaison avec l'acétophénone $(\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{CH}^3)_2\text{SeCl}_2$, obtenue comme la précédente, crist. dans CHCl_3 en aiguilles blanches f. à 122° , assez altérables, sol. dans l'alc. bouillant, ins. dans l'éther. — Les alcalis la décomposent complètement.

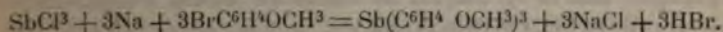
P. FREUNDLER.

Sur quelques dérivés organiques du tellure; E. RUST (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2828; 13.12.97). — Le tétrachlorure de tellure employé pour ces réactions a été obtenu suivant le procédé de M. Michaelis (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1780). Il crist. dans l'éther anhydre en aiguilles jaunes renfermant 1 mol. d'éther, $\text{TeCl}_4.(\text{C}^2\text{H}_5)_2\text{O}$, et très hygroscopiques. — Le tétrachlorure réagit à chaud sur l'anisol en donnant la combinaison $\text{TeCl}_2(\text{C}^6\text{H}^4.\text{OCH}^3)_2$, sous forme d'aiguilles jaunes f. à 190° , sol. dans l'éther anhydre, CHCl_3 , le benzène, HCl et les alcalis. Le chloroplatinate $(\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4)_2\text{FeCl}_2.\text{PtCl}_4$ est en aiguilles brunes sol. dans H_2O et l'alc. En pptant une sol. alcaline de ce composé par $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$, on obtient une poudre blanche amorphe qui constitue l'hydrate $(\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4)_2\text{Te}(\text{OH})_2$, sol. dans les ac. et les alcalis, et qui perd environ 1 H_2O après 6 h. de chauffe à 125° . — Le bromure $(\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4)_2\text{TeBr}_2$, obtenu comme les autres sels en dissolvant l'hydrate dans les ac. minéraux correspondants, crist. dans l'alc. en aiguilles f. à $183^\circ,5$, sol. dans l'éther, le benzène et la ligroïne. L'iodure $(\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4)_2\text{TeI}_2$ est en paillettes rougeâtres, f. à 170° ; le nitrate $(\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4)_2\text{Te}(\text{AzO}^3)_2$ crist. en prismes durs f. à 128° , sol. dans H_2O , l'alc. et l'éther. — Le tétrachlorure de tellure s'unit au phénol pour donner le composé $(\text{C}^2\text{H}_5\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4)_2\text{TeCl}_2$ sous la forme d'aiguilles jaunes, f. à 185° , que HCl concentré dédouble

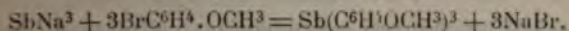
complètement. — L'hydrate $(C^2H^3O.C^6H^4)_2Te(OH)_2$ est une poudre amorphe, blanche, fusible avec décomposition, sol. dans les ac. et les alcalis. Le *bromure* crist. en aiguilles jaunes, f. à 183° , et le *nitrate* $(C^2H^3O.C^6H^4)_2Te(AzO^3)_2$ en paillettes blanches f. à 120° , sol. dans l'alc. — Le tétrachlorure de tellure réagit sur le phénol en sol. étherée, à chaud, en donnant un produit d'addition, $TeCl^4.2C^6H^3.OH$, sous la forme d'une masse crist. jaune sol. dans H^2O , l'alc. et les alcalis, ins. dans le benzène et la ligroïne, et qui se décompose vers 183° . — L'action de $TeCl^4$ sur la résorcine en sol. étherée, à chaud, donne naissance au comp. $[C^6H^3(OH)_2]_2TeCl^2$, en crist. jaunes, f. à 189° , sol. dans les alcalis, ins. dans l'éther et le benzène. — L'ac. acétique ppte l'hydrate des sol. alcalines sous forme d'une poudre blanche. — La *dichloro-telluroacétophénone* $(C^6H^5COCH^3)_2TeCl^2$ s'obtient en faisant agir le chlorure $TeCl^4$ sur une sol. d'acétophénone dans l'éther anhydre. Aiguilles blanches f. vers 187° , insol. dans les dissolv. organiq. sauf $CHCl^3$ et l'acétone $KMnO^4$ oxyde ce composé en donnant TeO^3H^2 et de la chloracétophénone. — La combinaison correspondante obtenue avec la *p.-anisylméthyléetone* $(CH^3.O.C^6H^4.CO.CH^3)_2TeCl^2$ crist. en aiguilles blanches f. à 190° , sol. dans $CHCl^3$ et l'acétone. H^2O bouillante la décompose. — La combinaison $p(CH^3.C^6H^4.CO.CH^3)_2TeCl^2$ est en aiguilles blanches, f. avec décomposition vers 200° .

P. FREUNDLER.

Sur les dérivés antimoniés de l'anisol et du phénétol; Carl LOELOFF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2834; 13.12.97). — Les dérivés antimoniés de l'anisol et du phénétol peuvent être obtenus par 3 procédés : 1° *Action de Na sur un mélange de $SbCl^3$ et de bromanisol ou de bromophénétol :*

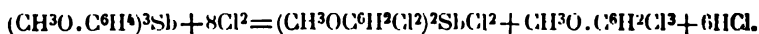


2° *Action du bromanisol sur l'antimoniure de Na :*



On dissout 81 gr. $SbCl^3$ et 200 gr. d'anisol p.-bromé dans 800 gr. de benzène, et l'on ajoute 3 fois la quantité calculée de Na en lames minces. La réaction commence à froid; on l'active en chauffant au B.-M. après avoir rajouté 10-15 grammes de Na. On filtre ensuite, on chasse le benzène et le p.-bromanisol par un courant de vapeur, et on fait crist. le résidu dans un mélange de $CHCl^3$ et du benzène. — On peut aussi chauffer 100 gr. de bromanisol à 210° , avec 150 gr. d'antimoniure de Na, préparé en projetant 40 gr. de

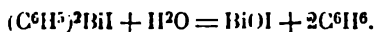
Na dans 360 gr. d'antimoine fondu. — La *trianisylstibine* $(\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4)^3\text{Sb}$, crist. en rhomboèdres incolores, f. à 181° , sol. dans CHCl^3 , peu sol. dans les autres dissolvants organiques. HCl concentré le dédouble en anisol et SbCl^3 . — Le *chloromercurate* $(\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4)^3\text{Sb}.\text{HgCl}^2$ est un ppté blanc, crist., peu sol. dans CHCl^3 , ins. dans les autres dissolvants, qui se décompose sans fondre à 285° . L'alco. bouillant le décompose à la longue en donnant naissance au composé $\text{HgCl}.\text{C}^6\text{H}^4\text{OCH}^3$, f. à 239° (Michaelis et Rabinerson, *D. ch. G.*, t. 23, p. 2342). En traitant une sol. de trianisylstibine dans CHCl^3 et l'alco. par CuCl^2 jusqu'à ce qu'il ne se ppte plus de Cu^2Cl^2 , en évaporant la liqueur filtrée, et en faisant crist. le résidu dans CHCl^3 , on obtient le composé $(\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4)^3\text{SbCl}^2$, sous forme d'une poudre blanche f. à 117° , sol. dans le benzène, CHCl^3 et l'éther, ins. dans l'alco. et l'éther. Il crist. dans le benzène en prismes f. à 83° , qui renferment 1 mol. C^6H^6 . — Le *dibromure* $(\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4)^3\text{SbBr}^2$, obtenu en traitant par Br une sol. de la stibine dans CHCl^3 , crist. en paillettes blanches f. à 123° , sol. dans le benzène (crist. avec 1 mol. C^6H^6 et f. à 82°). — Le *diiodure*, préparé d'une façon analogue, crist. en paillettes clinorhombiques jaunâtres, f. à 116° , sol. dans les dissolvants organiques sauf la ligroïne et l'alco. qui le décompose. — Le *nitrate* $(\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4)^3\text{Sb}(\text{AzO}^3)^2$ est en aiguilles fusibles avec décomposition à 217° . — L'*oxyde* $(\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4)^3\text{SbO}$, s'obtient en faisant agir NaOH alco. sur une sol. du bromure dans CHCl^3 . Il crist. dans l'alco. en paillettes f. à 191° , sol. dans les dissolvants organiques et dans les ac. minéraux. — En saturant de Cl sec une sol. chloroformique de trianisylstibine entourée de glace, on obtient le composé $\text{C}^{11}\text{H}^{10}\text{O}^2\text{SbCl}^7$, ou $(\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{HCl}^2)^2\text{SbCl}^3$, qui crist. en lamelles blanches, f. à 181° , sol. dans les dissolvants organiques sauf la ligroïne. Il se forme en même temps du trichloranisol, $\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^3$, f. à 61° :



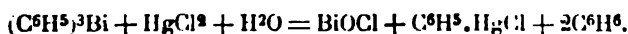
En traitant le chlorure précédent en sol. étherée par l'alco. aqueux, on obtient un ppté blanc, amorphe, répondant à la formule $(\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^2)^2\text{SbO}.\text{OH}$, ins. dans les dissolvants usuels, sauf dans les ac. minéraux et les alcalis, f. à 229° avec décomposition. — La *triphenétylstibine* $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4)^3\text{Sb}$, obtenue comme la trianisylstibine, crist. dans l'alco. en aiguilles prismatiques f. à 83° , sol. dans les dissolvants organiques. HCl la dédouble en SbCl^3 et phénétol. Le *chloromercurate* $(\text{C}^2\text{H}^5\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4)^3\text{Sb}.\text{HgCl}^2$ est une poudre crist. qui f. à 225° en se décomposant. L'alco. bouillant le décom-

pose en donnant le chloromercurate $(C^6H^5O.C^6H^4).HgCl$ f. à 234° . — Le *chlorure* $(C^6H^5O.C^6H^4)^3Sb.Cl^3$ f. à 84° , peu sol. dans la ligroïne; le *bromure* $(C^6H^5O.C^6H^4)^3Sb.Br^3$ crist. en aiguilles f. à 111° , sol. dans les dissolvants organiques sauf la ligroïne. Le *diiodure* $(C^6H^5O.C^6H^4)^3Sb.I^3$ est en prismes f. à 122° , et le *nitrate* en paillettes f. à 152° , sol. dans l'alco. — NaOH décompose ces sels en régénérant la stibine. — L'action de Cl sur ce composé donne naissance à un mélange de produits chlorés. P. FREUNDLER.

Sur quelques combinaisons aromatiques renfermant du bismuth; Arnold GILLMEISTER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2843; 13.12.97). — L'iode agit sur le bismuth-triphényle en sol. éthérée en donnant uniquement de l'oxyiodure de Bi. — L'*iodure* $(C^6H^5)^3BiI$ s'obtient en traitant une sol. alco. du chlorure $(C^6H^5)^3BiCl^3$ par KI en quantité calculée; aiguilles jaune citron f. à 133° , qui sont décomposées par l'alco. suivant l'équation



$HgCl^2$ réagit sur une sol. alco. de bismuth-triphényle en donnant $BiOCl$, du benzène et du chloromercurate de phényle :



— Le mélange d' AzO^3H et de SO^4H^2 décompose complètement le bismuth-triphényle en nitrate de Bi et en o.-dinitrobenzène f. à 128° .

Le *nitrate* $C^6H^4AzO^2.^2.C^6H^5.Bi..AzO^3.^2$ s'obtient facilement au contraire en traitant le chlorure $(C^6H^5)^3BiCl^3$ par 1 p. d' AzO^3H concentré et 2 p. de SO^4H^2 , ou mieux le nitrate correspondant par 10 fois son poids d' AzO^3H à 100 0 0. On ppte le produit par H_2O , et on fait crist. dans $CHCl^3$. Prismes jaunâtres se décomposant à 150° , insol. dans les dissolvants organiques sauf l'ac. acétique et $CHCl^3$. L'alco. le décompose. — En pptant la sol. acétique de ce corps par HCl concentré, on obt. le *chlorure* $C^6H^4AzO^2.^2.C^6H^5.BiCl^2$ sous forme de fines aiguilles blanches f. à 136° , sol. dans les dissolvants usuels sauf la ligroïne. — Le *bismuth-tritolyle* $(1.2) C^6H^4.CH^3.^3Bi$ se prépare en chauffant l'o-bromotoluène avec l'alliage de Bi et Na à 180° . Il crist. dans le benzène en rhombédres f. à $128^{\circ}.5$, sol. dans les dissolvants organiques. — Le *chlorure* $C^6H^4.^3BiCl^3$, obtenu en saturant de Cl une sol. chloroformique du précédent, crist. en prismes rhombiques f. à 160° , sol. dans les dissolvants organiques sauf l'alcool et la ligroïne. — Le *bromure* correspondant est en aiguilles jaunes f. à 125° , et le *nitrate* en paillettes rhombiques qui se décomposent sans fondre. — Le

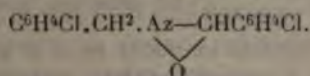
bismuth-trixylyle $[\text{C}^6\text{H}^3.(\text{CH}^3)^3]^3\text{Bi}$, préparé d'une façon analogue, crist. en aiguilles blanches f. à $194^{\circ},5$; le *chlorure* est en aiguilles f. à $167^{\circ},5$; le *bromure* f. à 130° , il se décompose quand on le chauffe avec de l'alc. — Le *bismuth-tricumyle* $(\text{C}^6\text{H}^4.\text{C}^3\text{H}^7)^3\text{Bi}$ crist. en tables rhomboédriques, f. à 159° , sol. dans les dissolvants organiques. HCl concentré le décompose à chaud. Le *chlorure* f. à 208° , et le *bromure* f. à 150° , crist. en tables quadratiques. — Le *bismuth-tri-anisyle* $(\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4)^3\text{Bi}$ crist. dans CHCl^3 en cubes brillants f. à 190° , sol. dans les dissolvants organiques bouillants. On le prépare en faisant réagir le p.-bromanisole sur l'alliage de Bi et de Na. Il se forme en même temps du p.-*dianisyle* $\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{C}^6\text{H}^4.\text{OCH}^3$, qui crist. dans le benzène en paillettes blanches f. à 172° , sol. dans les dissolvants organiques sauf la ligroïne. — Le *bromure de bismuth-trianisyle* $(\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4)^3\text{BiBr}^2$, crist. en aiguilles jaunâtres, f. à 103° , sol. dans le benzène et CHCl^3 . — Le *chlorure* $(\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl})^3\text{BiCl}^2$ s'obtient en saturant de Cl une sol. chloroformique de bismuth-trianisyle; prismes f. à 133° , sol. dans le benzène. — Le *bismuth triphénéthyle*, $(\text{C}^6\text{H}^5\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4)^3\text{Bi}$ crist. en prismes clinorhombiques f. à 73° , qui sont décomposés par HCl concentré à froid. P. FREUNDLER.

Sur les propriétés optiques du tannin; P. WALDEN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3151; 10.1.98). — Le tannin est fortement dextrogyre, mais la formule qu'on lui assigne ne renferme pas de C. asymétrique. Cette anomalie disparaît si l'on admet que le tannin ne constitue pas un individu chimique défini, mais un mélange. En effet, l'auteur a réussi par la dialyse et par des extractions et des pptations fractionnées à séparer plusieurs portions douées de pouvoirs rotatoires extrêmement différents. Il en conclut que le tannin naturel doit son activité à une matière étrangère qui s'y trouve en quantité variable, mais toujours assez faible. P. FREUNDLER.

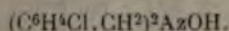
Transpos. moléc. des éthers de quelques iso-aldoximes; G. NEUBAUER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 298, p. 187-201; 23.11.97). — M. Behrend a montré que sous l'infl. d'un peu de $\text{C}^2\text{H}^5\text{NaO}$ la benzylisonitrobenzaldoxime est convertie en nitrobenzylisobenzaldoxime et que cette transf. est réversible [*Bull.* (3), t. 8, p. 620] pour le dér. p. nitré mais non pour le dér. m. nitré de sorte que pour ce dernier la transf. est totale. — La *β -m.-nitrobenzaldoxime* $\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzO}^2\text{CH}^2.\text{AzHOH}$, qui crist. dans l'eau ch. en aig. f. à $79^{\circ},5-80^{\circ},5$, donne avec la m.-nitrobenzaldéhyde, en sol. alcool. des lam. f. à 185° de *m.-nitrobenzyl-m.-nitro-isobenzaldoxime* $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{Az}^2\text{O}^5$.

Benzyliso-cinnamaldoxime $C^{14}H^{21}AzO$. — Cette aldoxime, qui fond à 78° (Golschmidt indique 83°), ne subit qu'une transposition douteuse ou même nulle. — *Benzylcinnamaldoxime* lam. d'un jaune clair, f. à 130° , obt. par l'aldéhyde cinnamique et le chlorhydrate de β -benzylhydroxylamine. N'a pas éprouvé de transform. — La *benzyl-o.-chloro-isobenzaldoxime*, crist. cubiques, f. à 86° ; la *benzyl-o.-nitro-isobenzaldoxime*, aig. f. à $125-126^{\circ}$, ainsi que le dér. *méta*, f. à 123° ; la *benzyl-p.-oxybenzaldoxime*, longues aig. f. à 203° et la *benzyl-salicylaldoxime*, décrite par Beckmann, ne subissent pas la transposition moléc. en question sous l'infl. de traces de C^2H^5NaO .

p.-Chlorobenzyl-p.-chloro-isobenzaldoxime



On a oxydé la β -di-p.-chlorodibenzylhydroxylamine



(aig. f. à $121-122^{\circ}$), d'après la méth. de Behrend et Koenig (t. 8, p. 297) et on a obt. cette aldoxime en tables f. à 141° , que la vap. d'eau décomp. en p.-chlorobenzaldéhyde et β -p.-chlorobenzylhydroxylamine $C^6H^4Cl.CH^2.AzHOH$ dont le chlorhydrate crist. en pr. f. à $165-166^{\circ}$; la base libre crist. en aig. f. à $87-88^{\circ}$, assez instables et donnant avec la benzaldéhyde la *p.-chlorobenzylisobenzaldoxime* $C^6H^4Cl.CH^2.Az-\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{CHC^6H^5}}$

qui crist. dans l'alc. aq. en lamelles

rhombiques, f. à $125-126^{\circ}$. — Son isomère $C^6H^5CH^2.Az-\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{CHC^6H^4Cl}}$,

la *benzyl-dichloro-isobenzaldoxime* crist. en prismes et f. à 121° . — Chacun de ces isomères est converti par un peu de C^2H^5ONa en un même composé f. à $92-94^{\circ}$ qui n'est autre qu'une combin. des 2 isomères, comme cela a été direct. constaté.

L'auteur termine par quelques mots sur la prépar. de la benzhydroxylamine.

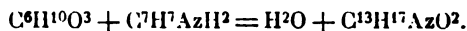
ED. WILLM.

Sur les anilides disubstituées; H. L. WHEELER, T. E. SMITH et C. H. WARREN (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 757; 15.12.97). — Les auteurs ont comparé les propriétés cristallographiques et physiques d'une série d'anilides du type $C^6H^5.Az-\begin{smallmatrix} CO.R \\ CO.R \end{smallmatrix}$. La *formyl-*

benzènesulfanilide $C^6H^5.Az \begin{smallmatrix} COH \\ \diagup \\ SO^2C^6H^5 \end{smallmatrix}$ crist. en prismes orthorhombiques, présentant les faces *a'*, *b'*, *m*, *p*, *e'* et *d'*. L'*acétylbenzènesulfanilide* a été préparée comme les suivantes en faisant réagir l'anhydride acétique (propionique, etc.), en sol. benzénique sur le dérivé sodé de la benzène sulfanilide. Elle crist. en prismes clinorhombiques hémimorphes, f. à $116^{\circ},5$, sol. dans l'alc. dilué. — La *propionylbenzènesulfanilide* $C^6H^5.Az \begin{smallmatrix} COC^2H^5 \\ \diagup \\ SO^2C^6H^5 \end{smallmatrix}$ f. à 115° ; prismes clinorhombiques, hémimorphes, ayant beaucoup de rapport avec le composé précédent. — La *n.-butyrylbenzènesulfanilide* crist. en prismes aciculaires, f. à $89-90^{\circ}$. — La *benzoylbenzènesulfanilide* $C^6H^5.Az \begin{smallmatrix} COC^6H^5 \\ \diagup \\ SO^2C^6H^5 \end{smallmatrix}$ se présente sous forme de crist. clinorhombiques présentant les faces *m*, *d'* et *g'* très développées. — La *benzènesulfo- α -naphtalide* $C^{10}H^7.AzH.SO^2.C^6H^5$ crist. dans l'alc. en aiguilles f. à 169° . — La *benzoylbenzènesulfo- α -naphtalide* $C^{10}H^7 \begin{smallmatrix} COC^6H^5 \\ \diagup \\ SO^2C^6H^5 \end{smallmatrix}$ f. à 194° ; paillettes sol. dans le benzène, peu sol. dans la ligroïne. — La *benzènesulfo- β -naphtalide* $C^{10}H^7.AzH.SO^2C^6H^5$ crist. dans l'alc. dilué en prismes f. à 97° , et la *benzoylbenzènesulfo- β -naphtalide* en aiguilles fines f. à 162° . — La *formanilide* se présente sous la forme de prismes clinorhombiques.

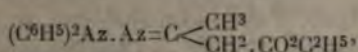
P. FREUNDLER.

Sur l'isomérisie des aniles et des hydrazones; A. HANTZSCH et E. Von HORNBOSTEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3003-3009; 10.1.98). — MM. R. Möhlau et Von Hornbostel ont montré que l'action de la benzylamine sur l'éther acétylacétique donnait naissance à 2 isomères f. respectivement à 80° et $21^{\circ},5$. et formés d'après l'équation :



Ces deux isomères se transforment facilement l'un dans l'autre (*D. ch. G.*, t. 27, p. 3376). L'isomérisie peut être de nature stéréochimique ou tautomérique. — Les 2 corps donnent une coloration rouge avec $FeCl^3$ et se comportent d'une façon absolument identique au point de vue chimique. — La benzylamine réagit sur l'éther benzoylacétique à chaud en donnant naissance à un composé unique, $C^{18}H^{19}AzO^2$, qui crist. en aiguilles f. à 68° , sol. dans les dissolvants organiques, ins. dans H^2O . — La benzylamine et l'acétophénone s'unissent également à chaud pour donner la *benzylimino-acétophénone*, $\begin{smallmatrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{smallmatrix} > C = Az.CH^3.C^6H^5$, qui crist. dans

l'alco. dilué en tables f. à 44°. — La *benzylimino-benzophénone* $(C^6H^5)^2.C = Az.CH^3.C^6H^5$, obtenue en chauffant au B.-M. un mél. de $(C^6H^5)^2.CCl^2$ (1 mol.) et de benzylamine (3 mol.), crist. en prismes f. à 64°, sol. dans l'alco. et l'éther, peu sol. dans le benzène et la ligroïne. — Les alcalis et les ac. dilués bouillants la dédoublent en ses composants. — L'action de la benzylamine sur le chlorure $CH^3O.C^6H^4.CCl^2.C^6H^5$ donne naissance à des produits sirupeux incrist. — L'éther acétylacétique et la diphénylhydrazine s'unissent à froid en sol. alco. pour donner l'*hydrazone*



qui se présente sous 2 formes isomériques. Le *dérivé α* crist. en aiguilles blanches f. à 120-125°, très peu sol. dans la plupart des dissolvants organiques. — Le *dérivé β* est visqueux, sol. dans tous les dissolvants organiques, sauf la ligroïne. On l'obtient par simple fusion de l'isomère α qui ne se solidifie pas par refroidissement, et il se retransforme peu à peu dans ce dernier à la température ordinaire. — L'éther benzoïlacétique et la diphénylhydrazine s'unissent également en sol. alco. pour donner l'*hydrazone*

$(C^6H^5)^2Az.Az = C \begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^2.CO^2C^2H^5 \end{matrix}$, qui crist. en prismes f. à 110°.

Il est très sol. dans les dissolvants organiques et ne présente pas le phénomène d'isomérisation.

P. FREUNDLER.

Sur quelques phénylhydrazines substituées dissymétriques et sur leurs dérivés; A. MICHAELIS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2809; 13.12.97). — L'auteur a préparé un certain nombre d' $\alpha\beta$ -phénylhydrazines substituées en faisant réagir les bromures alcooliques sur le dérivé sodé de la phénylhydrazine. Pour débarrasser le produit de l'excès de phénylhydrazine, on dissout le tout dans HCl conc. et en faisant crist. les chlorhydrates dans le benzène. Le sel de phénylhydrazine est à peu près insoluble dans ce dissolvant. — L'action des bromures alcooliques sur le dérivé sodé de la phénylhydrazine s'effectue au B.-M. en présence de benzène. Le *chlorhydrate d' α -éthylphénylhydrazine* $C^6H^5.Az(C^2H^5).AzH^2.HCl$ crist. en prismes blancs, f. à 137°, sol. dans H^2O et les dissolvants organiques. — La *base libre* bout à 237° ($H. = 761$ mm.); $D_{15} = 1,018$. Elle se décompose rapidement à l'air. — En traitant une sol. aq. du chlorhydrate par la quantité équivalente d'ac. pyruvique, on obtient un sirop jaunâtre qui, chauffé avec HCl concentré au B.-M., se transforme en ac. *éthylindolcarbonique* $C^6H^4.Az \begin{matrix} (C^2H^5)^5 \\ CH \end{matrix} \geq C.CO^2H$, ai-

guilles soyeuses, f. à 183°. — Chauffé à 195°, cet ac. fournit de l'éthylindol $C^6H^4 \left\langle \begin{smallmatrix} Az(C^3H^5) \\ CH \end{smallmatrix} \right\rangle CH$ sous forme d'un liquide verdâtre,

bouillant à 252-253°. $D_{15} = 1,2563$. — Le *picrate* crist. en aiguilles rouges f. à 105°, sol. dans la ligroïne bouillante. — En traitant une sol. alcaline d'ac. éthylindolcarbonique à froid par une sol. fraîchement préparée d'hypochlorite de Na, on obtient du *dichloréthylloxindol* $C^6H^4 \left\langle \begin{smallmatrix} Az(C^3H^5) \\ C.Cl^2 \end{smallmatrix} \right\rangle CO$, sous la forme de prismes jau-

nâtres, f. à 56°, sol. dans les dissolvants organiques. — Le *dibrométhylloxindol*, préparé d'une façon analogue, se présente sous la forme de prismes jaunes, f. à 96°. — Chauffés avec H^2O , ces 2 composés se transforment en *éthylpseudo-isatine* $C^6H^4 \left\langle \begin{smallmatrix} Az(C^3H^5) \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle CO$,

aiguilles rouges, fusibles à 95°; avec la soude, on obtient le *dérivé sodé* $C^6H^4 \left\langle \begin{smallmatrix} AzH.C^3H^5 \\ CO.CO^2Na \end{smallmatrix} \right\rangle$, en aiguilles soyeuses. — La réduction de

l'éthylpseudo-isatine au moyen de Zn et HCl à chaud, fournit de l'éthyl*dioxindol* $C^6H^4 \left\langle \begin{smallmatrix} Az(C^3H^5) \\ CHOH \end{smallmatrix} \right\rangle CO$; prismes incolores, f. à 154-

155°, sol. dans H^2O , l'alc. et l'éther, très facilement oxydables. — La réduction du dibrométhylloxindol, au moyen de Zn et HCl en sol. alc., fournit l'éthyl*loxindol* $C^6H^4 \left\langle \begin{smallmatrix} Az(C^3H^5) \\ CH^2 \end{smallmatrix} \right\rangle CO$ en aiguilles

blanches, f. à 98°, sol. dans H^2O bouillante. $KMnO^4$ le transforme rapidement en éthylpseudo-isatine. — L'*α-propylphénylhydrazine* $C^6H^5Az(C^3H^7)AzH^2$ a été préparée comme le dérivé éthylique. Eb. 247°; $D_{15} = 0,9471$; odeur alliacée. Le *chlorhydrate* est en aiguilles soyeuses, f. à 135°, sol. dans le benzène. — L'*ac. propylindolcarbonique* $C^6H^4 \left\langle \begin{smallmatrix} Az(C^3H^7) \\ CH \end{smallmatrix} \right\rangle \geq C.CO^2H$ crist. dans l'alc. en ai-

guilles blanches, f. à 170°; il se décompose vers 195° en donnant du *propylindol* $C^6H^4 \left\langle \begin{smallmatrix} Az(C^3H^7) \\ CII \end{smallmatrix} \right\rangle \geq CH$, liquide incolore; éb. 265°; $D_{15} = 1,0559$. — Le *picrate* crist. dans la ligroïne en aiguilles

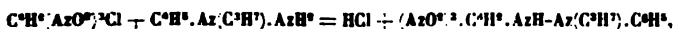
rouges, f. à 67°. Le *dichloropropylloxindol* $C^6H^4 \left\langle \begin{smallmatrix} Az(C^3H^7) \\ CCl^2 \end{smallmatrix} \right\rangle CO$ est en aiguilles jaunes, f. à 67°; le *dérivé dibromé* crist. dans l'alc. en prismes f. à 97°. — La *propylpseudo-isatine* $C^6H^4 \left\langle \begin{smallmatrix} Az(C^3H^7) \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle CO$

est en aiguilles rougeâtres, f. à 72°, sol. dans le benzène. Le *sel de Ba* $\left(C^6H^4 \left\langle \begin{smallmatrix} AzH.C^3H^7 \\ CO.CO^2 \end{smallmatrix} \right\rangle \right)^2Ba$ crist. en aig. jaunes soyeuses. —

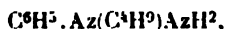
L'*oxime-β* $C^6H^5 \left\langle \begin{smallmatrix} Az(C^3H^7) \\ C(AzOH) \end{smallmatrix} \right\rangle CO$ s'obtient en traitant la pseudo-

satine par le chlorhydrate d'hydroxylamine et Na^+CO_3 ; paillettes . à 88° , sol. dans les dissolvants organiques. — Le *propyldioxindol* $\text{H}^4\text{Az}(\text{C}^3\text{H}^7)\text{CHOH} > \text{CO}$ est en crist jaunâtres, f. à 70° , sol. dans l'alé.

et l'éther. — Le *propyloxindol* crist. en prismes incolores, f. à 69° , ol. dans H_2O bouillante. Il donne un dérivé bromé f. à 125° . L'*isopropylphénylhydrazine* bout à 236° ; $D^{15} = 0,9588$. L'*ac. isopropylindolcarbonique* f. à 183° et l'*isopropylindol* bout à 250° ; son *picrate* crist. en prismes rouges, f. à 76° . — L'action du chloro-1-trinitrobenzène-2.4.6 (5 gr.) sur une sol. dans l'alé. absolu d'*isopropylphénylhydrazine* (6 gr.), fournit du *trinitrohydrazo-isopropylbenzène*



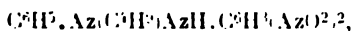
aiguilles rougeâtres, f. à 156° , sol. dans les dissolvants organiques et les alcalis, ins. dans H_2O . Les oxydants et les réducteurs sont sans action sur ce corps. — Le dinitrochlorobenzène réagit d'une façon analogue sur l'*isopropylphénylhydrazine*, pour donner du *dinitrohydrazo-isopropylbenzène* $(\text{AzO}^2)^2\text{C}^6\text{H}^3\text{AzH}.\text{Az}(\text{C}^3\text{H}^7)\text{C}^6\text{H}^5$; aiguilles brunâtres, sol. dans les dissolvants organiques, ins. dans H_2O et les alcalis. — L'*α-isobutylphénylhydrazine*



bout à 245° ; $D^{15} = 0,9633$; le *chlorhydrate* est sol. dans le benzène. L'*ac. isobutylindolcarbonique* crist. en aiguilles soyeuses, f. à 152° . L'*isobutylindol* correspondant bout à 260° ; son *picrate* est liquide. — Le *trinitrohydrazo-isobutylbenzène*



qui en dérive, crist. en aiguilles rouges, f. à 105° , sol. en pourpre foncé dans les alcalis. — Le *dinitrohydrazo-isobutylbenzène*



crist. en aig. rouges, f. à 151° , sol. dans l'alé., l'éther et le benzène, ins. dans les alcalis. — L'*α-iso-amylphénylhydrazine* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az}(\text{C}^5\text{H}^{11})\text{AzH}^2$ bout à 262° ; $D^{15} = 0,9680$; l'*ac. iso-amylindolcarbonique* f. à 122° et l'*iso-amylindol* bout à 276° . Le *trinitrohydrazo-isoamylbenzène* $\text{C}^6\text{H}^3.\text{Az}(\text{C}^5\text{H}^{11})\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)^3$ crist. en aig. rouges, f. à 58° , et le *dinitrohydrazo-isoamylbenzène* en aiguilles jaunes, f. à 104° .

P. FREUNDLER.

Sur l'action du chloroforme et de la potasse alcoolique sur la *phénylhydrazine*; S. RUHEMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2869; 13.12.97). — L'auteur a montré antérieurement que l'action de

CHCl_3 sur la phénylhydrazine en présence de KOH alc., donnait naissance à la formylphénylhydrazine et à la *diphényltétrazoline*

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Az} \begin{smallmatrix} \text{Az}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{Az} \end{smallmatrix} \text{Az} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. — L'action de AzO^3H sur cette dernière fournit 2 dérivés *nitrés*, dont l'un f. $> 300^\circ$ et se dissout difficilement dans l'ac. acétique. En le réduisant par SnCl_2 et HCl à chaud, on obtient une *amino-diphényltétrazoline* $\text{C}^{14}\text{H}^{11}(\text{AzH}^2)\text{Az}^4$, crist. en aiguilles blanches, f. à 188° , sol. dans l'alc. Le *chlorhydrate* et le *chlorostannite* sont crist. en aiguilles incolores.

P. FREUNDLER.

Sur l'oxydation des dérivés formazyliques renfermant les radicaux méthyle, acétyle et benzoyle; Edgard WEDEKIND (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2993-2999; 10.1.98). — L'auteur a étudié la formation des dérivés tétrazoliques par oxydation du nitrile formazyiformique, de la formazylméthylcétone, de la formazylphénylcétone et du formazylméthane. — Le *nitrile formazyiformique*

$\text{CAzC} \begin{smallmatrix} \text{Az}=\text{Az} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Az}=\text{AzH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, s'obtient facilement en versant une sol. de

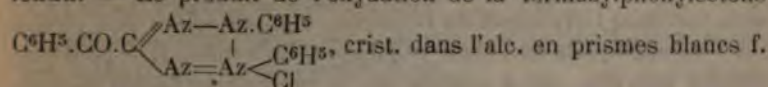
chlorure de diazobenzène dans une sol. alcaline de cyanacétate d'éthyle. Le ppté rouge crist. dans l'alc. en paillettes bronzées f. à 159° , sol. dans l'éther et la ligroïne en rouge et dans SO^4H^2 concentré en bleu. — En sat. de vapeurs nitreuses une sol. refroidie de nitrile dans CHCl_3 additionné d'une sol. alc de gaz HCl , on ob-

tient le *dérivé tétrazolique* correspondant, $\text{CAzC} \begin{smallmatrix} \text{Az}=\text{Az} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Az}=\text{Az} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$

sous forme d'aiguilles blanches f. à 267° , sol. dans les dissolvants organiques. Ce composé ppté par KI , PtCl_4 , AuCl_3 , etc.; les réducteurs comme SnCl_2 le retransforment en nitrile formazyiformique. — La condensation du chlorure de diazobenzène avec l'éther bromacétique en sol. alcaline donne naissance au corps $\text{C}^{15}\text{H}^{11}\text{AzO}$ qui crist. en paillettes brunâtres f. à 200° , sol. dans le chloroforme et le benzène, ins. dans les autres dissolvants organiques et les alcalis. SO^4H^2 et AzO^3H concentrés le dissolvent avec une coloration brune. — Le produit de condensation du chloracétate d'éthyle et du chlorure de diazobenzène, f. à 177° , il répond aussi à la formule $\text{C}^{15}\text{H}^{11}\text{AzO}$ et se dissout en rouge foncé dans SO^4H^2 concentré et CHCl_3 . — L'oxydation de la formazylméthylcétone par AzO^3H en sol. alc. et chloroformique fournit le *dérivé tétrazolique* corres-

pondant. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{Az}=\text{Az} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Az}=\text{Az} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$, sous forme d'un ppté blan-

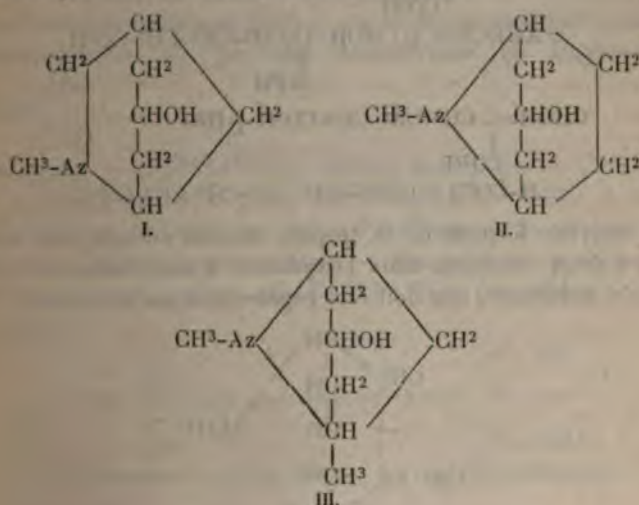
châtre, peu sol. dans la plupart des dissolvants et qui se décompose en f. à 239°. Le *chloroplatinate* est sol. dans le phénol fondu. — Le produit de l'oxydation de la formazylphénylcétone



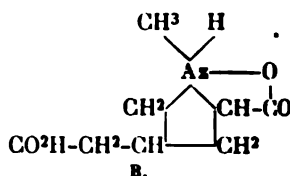
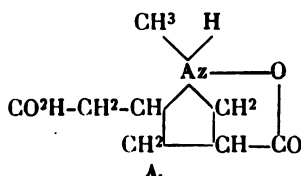
à 220-225°. L'*hydrazone* correspondante f. à 108° en se décomposant. L'oxydation du méthylformazyle donne naissance à un composé $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{Az}^4\text{Cl}$, qui crist. en paillettes orangées, f. à 232°, sol. dans les dissolvants organiques, ins. dans H_2O . Les alcalis n'attaquent pas ce corps, et les réducteurs ne le transforment pas en méthylformazyle. On n'a donc pas affaire à un dérivé du tétrazolium comme dans les autres cas.

P. FREUNDLER.

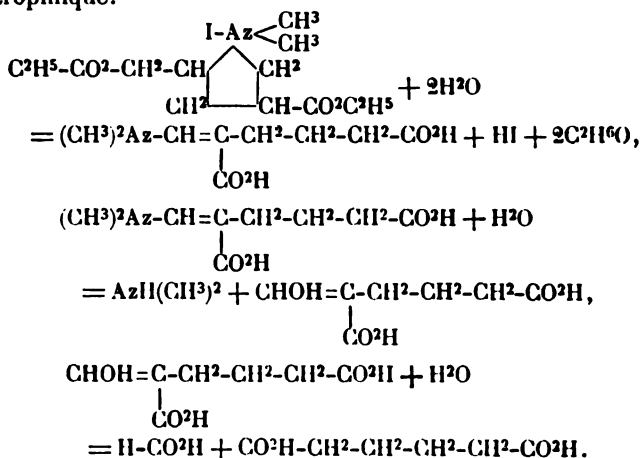
Sur la constitution de la tropine; R. WILLSTÆTTER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2679-2719). — L'auteur montre dans ce mémoire que la constitution, attribuée par Merling à la tropine, ne répond plus aux faits qu'il a découverts. La tropinone qui en dérive se comporte en effet comme un corps renfermant le groupement $\text{CH}^3\text{-CO-CH}^2$; c'est ainsi qu'elle se condense avec deux molécules d'aldéhydes, avec 2 mol. d'éther oxalique, qu'elle fournit un dérivé diisonitrosé et qu'elle se combine enfin à 2 mol. de diazobenzène. La tropine doit donc renfermer le groupement $\equiv\text{C-CH}^2\text{-CH(OH)-CH}^2\text{-C}\equiv$; comme, d'autre part, puisqu'elle est saturée, elle doit posséder un noyau bicyclique on ne peut lui attribuer que les trois constitutions suivantes :



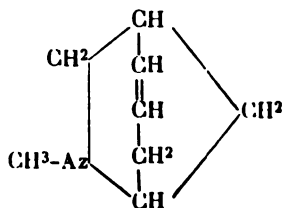
La formule III doit être rejetée, car elle ne peut expliquer la production de dihydrobenzaldéhyde dans la décomposition de l'iodométhylate de la tropinone, ni la formation d'acide adipique normal, soit dans l'oxydation du tropilène, soit par action des alcalis sur l'iodométhylate de l'éther tropinique. La formule II ne peut être adoptée non plus, car le schéma qui en résulte pour l'acide méthyltropinique ne rend pas compte de la formation d'acide adipique à partir de ce dernier. La formule I correspond bien aux faits; on en déduit pour l'acide tropinique deux schémas possibles :



Le premier doit être adopté, car il explique nettement la formation d'acide adipique normal par action des alcalis sur l'acide méthyltropinique.

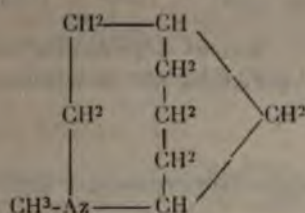


La nouvelle formule de la tropine conduit encore pour la tropidine à deux schémas, mais l'oxydation transformant cette base en acide tropinique, elle doit être représentée par la formule



La constitution de l'atropine et de l' α -cocaïne se déduit immédiatement de celle de la tropine, mais celle de l'ecgonine ne peut être déterminée *a priori*, la théorie en prévoyant un grand nombre qui concordent avec les faits.

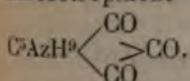
L'auteur conclut enfin, par analogie, que la méthylgranatanine doit correspondre au schéma suivant



CHLORHYDRATE DE DIISONITROSOTROPINONE $\text{C}^8\text{H}^{11}\text{Az}^3\text{O}^3\text{HCl}$. — Obtenu par action d'une solution acétique d'HCl sur un mélange de tropinone et de nitrite d'amyle (Rendement : 90 0/0). Tables ou prismes, se décompose à 260° . Le bromhydrate correspondant crist. en prismes qui détonent à 253° .

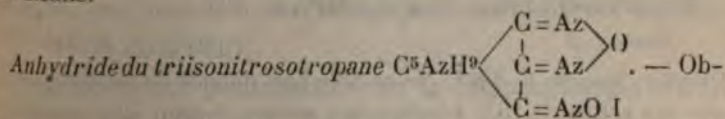
DIISONITROSOTROPINONE $\text{C}^5\text{AzH}^9 \begin{cases} \text{C} = \text{AzOH} \\ > \text{CO} \\ \text{C} = \text{AzOH} \end{cases}$. — Obtenue par action

de $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{Na}$ sur le chlorhydrate de la base. Prismes ou feuillets jaune d'or. Détone vers 197° . Soluble en jaune dans SO^4H^2 , même dilué; rougit le tournesol et se dissout en brun dans les alcalis caustiques ou carbonatés ainsi que dans l'ammoniaque. SO^4Fe colore la sol. aqueuse en vert. Ce corps s'oxyde et se réduit facilement; l'oxydation nitrique fournit une base pyrrolidique. La diisonitrosotropinone n'a pu être transformée en tropanetrione



Sels d'Ag. — $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{Az}^3\text{O}^3\text{Ag}$, obtenu par action de $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{Ag}$ sur le dérivé oximidé, crist. microscopiques, détone à chaud. $\text{C}^8\text{H}^9\text{Az}^3\text{O}^3\text{Ag}^2$, se forme par action d' AzO^3Ag sur le sel disodique.

Dibenzoyldiisonitrosotropinone. — Préparée par la méthode de Schotten-Baumann. Fines aig. F. 172° . Très peu stable à l'égard des alcalis.



tenu par action de l'hydroxylamine sur la diisonitrosotropinone.

Aig. soyeuses, solubles dans les alcalis et les acides minéraux. Détone à 185-186°. Le chlorhydrate crist. en tables et se décompose vers 220°. Le dérivé benzoylé crist. en touffes d'aig. F. 150-152°.

L'action de la phénylhydrazine sur la diisonitrosotropinone a fourni deux produits complexes : $C^{26}H^{36}Az^{10}O^5$, F. 177-178°, et $C^{26}H^{33}Az^9O^4(?)$, F. 224-225°.

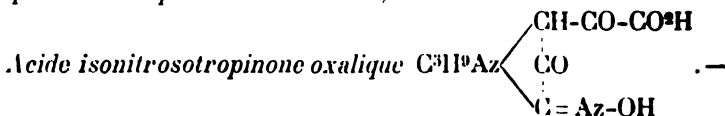
Tribromo-acétoxytropinone $C^8H^9AzOBr^3-O-CO-CH^3$. — Se forme par action de CH^3CO^2Ag sur la tétrabromotropinone. Prismes ou tables, F. 148°.



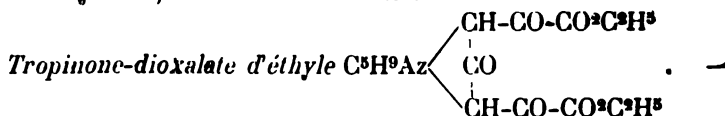
— L'acétate s'obtient par action du chlorure de diazobenzène sur la tropinone, en présence de CH^3CO^2Na (Rend. 80 0/0). Aig. soyeuses, rouge pourpre, F. 195°. L'hydrazone libre constitue une poudre rouge, F. 130°. Donne avec $CHCl^3$ une combinaison qui crist. en aig. rouge clair et teint le coton en rouge orangé ; elle se dissout en bleu violet dans SO^4H^2 et en rouge violet dans HCl.



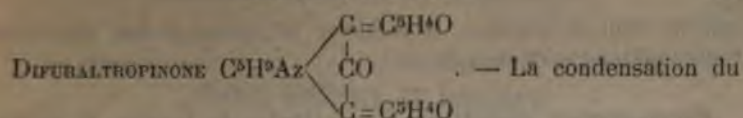
La condensation s'effectue au moyen de l'éthylate de sodium. Cristaux prismatiques, F. 169°, 5. $FeCl^3$ le colore en rouge cerise. Il fournit un dérivé isonitrosé et se condense avec 1 mol. de benzaldéhyde. Il donne un chloroplatinate qui crist. avec $3H^2O$ et fond à 194-195° en se décomposant. Lorsqu'on chauffe le tropinone monoxalate d'éthyle avec HCl, on obtient le chlorhydrate de l'acide *tropinone-oxalique*. Prismes étoilés, F. 194°.



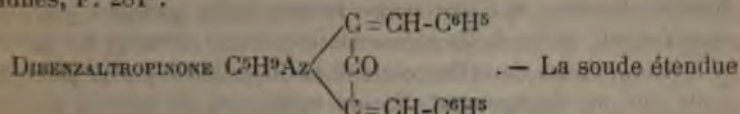
Obtenu par action du nitrite d'amyle sur l'éther tropinone oxalique. Prismes jaunes; extrêmement instable.



Prismes jaunes, F. 176°. Ne semble pas donner de dérivé pyronique par action de HCl. L'action des amines fournit des combinaisons cristallisées.



furfurol avec la tropinone a été effectuée au moyen de l'éthylate de sodium. Prismes jaune serin, F. 138°. Soluble en rouge cerise dans SO^4H^2 et HCl et teint le coton en jaune verdâtre. Chlorhydrate crist. en prismes; F. 237-238°. L'iodométhylate crist. en tables jaunes, F. 281°.



suffit à provoquer la condensation, F. 152°. Si on l'effectue au moyen de l'éthylate de sodium, on obtient comme produit principal un dérivé diphenyltétrahydropyronique, résultant de l'union de 1 mol. de tropinone et de 2 mol. de benzaldéhyde avec élimination de 1 mol. H^2O . Crist. avec $1/2 H^2O$, F. 115°; se dissout en rouge sang dans HCl. L'iodométhylate correspondant crist. en prismes, F. 186-187°.

E. BLAISE.

Sur un constituant végétal phosphoré, se dédoublant avec formation d'inosite; E. WINTERSTEIN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2299; 25.10.97). — Les graines végétales, traitées par NaCl à 10 0/0, abandonnent, avec des mat. albuminoïdes, une substance que Schulze et l'auteur considèrent comme le sel de Ca-Mg d'un acide phosphorique doublé. La prép. est améliorée par une nouvelle méthode décrite ici en détail. Le corps obtenu est blanc, amorphe, sol. dans l'acide acétique, et reprécipité par addition d' AzH^3 . Si l'on sépare la chaux par $C^2O^4H^2$, le produit purifié contient 42 0/0 P^2O^5 et 13 0/0 MgO, mais les tentatives d'isolement de l'ac. supposé restent sans résultat. Lorsqu'on traite ce sel de Mg par ClH, en tube scellé, il se forme de l'inosite, caract. par l'analyse et par les réact. connues. Le rendement est de 60 0/0, en admettant que le reste organique de la subst. indiquée soit uniquement constitué par de l'inosite. Cependant, l'analyse du corps phosphoré primitif ne permet pas de le considérer comme un véritable ac. double, à 1 mol. d'inosite pour 1 mol. d'acide phosphorique, et l'on ne sait encore rien de décisif sur la constitution de ce composé.

H. COPAUX.

Communication préliminaire sur la composition du pétrole de Californie; Charles F. MABERY (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 796; 15.12.97). — Les principales parties constituantes de ce

pétrole sont le benzène, le toluène, le xylène et des naphthènes (octonaphthène et décanaphthène).

P. FREUNDLER.

Fermentation alcoolique sans cellules de levure; E. BUCHNER et R. RAPP (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2668). — Les auteurs, modifiant légèrement le procédé de préparation de la zymase par broyage et pression de la levure antérieurement décrit (*Ibid.*, p. 117 et 1110), ont étudié comparativement la zymase préparée au moyen de diverses levures, et d'une même levure, après quelques jours de conservation au froid. Ils mesurent le pouvoir ferment du suc de la levure, obtenu dans des conditions identiques, par la perte de poids due au dégagement d'acide carbonique lorsque ce suc est mis en présence de saccharose dans des conditions maintenues toujours comparables. Après avoir montré que l'activité des liquides obtenus ne peut être attribuée à la présence de cellules vivantes, ils confirment l'exactitude des phénomènes observés en donnant les chiffres correspondant à une expérience dans laquelle les quantités d'acide carbonique et d'alcool formés sont bien celles que produit la fermentation alcoolique.

Le pouvoir ferment varie d'une levure à l'autre; il est nul dans les liquides obtenus avec des levures pressées de distillerie, et nul aussi pour des levures de brasserie conservées au froid pendant quelques jours et qui fournissent un liquide très actif lorsqu'elles sont fraîches. Le liquide actif perd rapidement son pouvoir ferment par la conservation. Il agit mieux à mesure que la température de l'expérience s'élève, mais se détruit aussi plus rapidement, et agit également mieux sur des solutions de saccharose à 27 0/0 qu'à 17 0/0. — Bref, ce mémoire renferme une foule de faits particuliers impossibles à résumer, et qui sont une confirmation indiscutable des notes publiées antérieurement.

A. FERNBACH.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Conductibilité électrique de quelques bases à fonction mixte; G. CARRARA et ROSSI (*Rendiconti dei Lincei*, t. 2, p. 208; 3.10.97). — Les auteurs ont déterminé le degré d'hydrolyse en solution aqueuse de divers chlorhydrates et bromhydrates au moyen de la conductibilité électrique. En solution aqueuse, les sels de bétaine, de diméthylcétine, de diéthylcétine et de diméthyl- α -propionylcétine montrent une conductibilité peu différente des ac. chlorhydrique et bromhydrique, ce qui prouve que ces sels sont presque complètement dissociés. Par contre, les sels de diéthylsélénétine et de diméthyl- β -propionylcétine, le sont fort peu. — Les chlorhydrate et bromhydrate de l'éther éthylique de diéthylcétine ne sont pas hydrolysés. — Ceci explique pourquoi les bases possèdent un pouvoir conducteur d'autant plus grand que leurs sels s'hydrolysent avec moins de facilité.

G. F. JAUBERT.

Catalyse de l'acétate de méthyle au moyen des sels de bases à fonctions mixtes; G. CARRARA et U. ROSSI (*Rendiconti dei Lincei*, t. 2, p. 219; 17.10.97). — Les auteurs poursuivant leurs recherches sur l'hydrolyse des sels de bases à fonctions mixtes bétaine, etc., ont déterminé leur action catalytique sur l'acétate de méthyle. Pour chaque sel différent de ces bases, les auteurs ont déterminé une constante d'affinité K_f (en se basant sur l'équation générale applicable aux réactions monomoléculaires) ils ont en même temps déterminé la constante K_a relative à l'acide HCl ou HBr du sel en expérience. — Les deux constantes introduites dans l'équation de Walker (*Zeit. phys. Ch.*, t. 4, p. 319) donnent :

$$\frac{K_a - K_f}{K_f^2} = k.$$

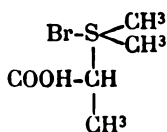
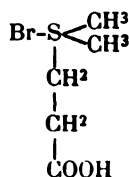
Les déterminations ont été faites à 25-26° et voici les valeurs trouvées pour K_f et k :

	K_f .	k .
Diméthylcétine	0,000154	0,00517
Bétaine	0,000102	0,01765
Diméthyl- α -propionylcétine..	0,000150	0,00604
Diméthyl- β -propionylcétine..	0,000027	0,35500

D'après les propres expériences de Walker, voici les constantes d'affinité des bases à fonctions mixtes :

Thio-urée.....	0,00030
Propionitrile.....	0,00047
Acétamide.....	0,00079
Urée.....	0,00100
Diméthylcétine.....	0,00547
Diméthyl- α -propionylcétine.....	0,00604
Bétaïne.....	0,01765
Acétoxime.....	0,16100
Acide aspartique.....	0,23000
Thiohydantoïne.....	0,24800
Diméthyl- β -propionylcétine.....	0,35500
Asparagine.....	0,40000
Glycocolle.....	0,74000
Thiazol.....	0,86000

La faible conductibilité de ces bases en solution aqueuse laisse supposer que dans ces conditions ce n'est pas aux bases que l'on a affaire mais aux anhydrides de ces bases qui se formeraient par élimination de H^2O , soit $OH + H$, cet atome d'H étant fourni par le carboxyle. — Les auteurs donnent comme preuve la différence de dissociation hydrolytique entre les bromhydrates de diméthyl- α et diméthyl- β -propionylcétine

Dérivé α .Dérivé β .

Le dérivé α est plus facilement dissocié à cause du petit intervalle séparant COOH de Br . — Si l'on admettait par contre que dans l'hydrolyse Br est remplacé par OH , on devrait, dans les deux cas, avoir la même conductibilité électrique.

G. F. JAUBERT.

Quelques lois relatives au volume moléculaire des liquides;
R. NASINI (*Rendiconti dei Lincei*, t. 2, p. 199; 3.10.1897). — L'auteur soumet à sa critique les travaux de Traube relatifs au volume moléculaire, à la réfraction moléculaire et au degré d'affinité (association des liquides). Il montre l'insuffisance des méthodes proposées par Traube pour ces diverses déterminations.

G. F. JAUBERT.

De l'influence des chaînes latérales sur la vitesse de réaction des isomères de la série saturée; N. MENSCHOUTKINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 444; 1897, fasc. 7). — On a mesuré : 1° la vitesse de réaction du bromure d'allyle sur les amines primaires; 2° la vitesse de formation des éthers par l'action de l'anhydride acétique sur les alcools. — 2 mol. d'amine et 1 mol. de bromure d'allyle dilués dans 15 vol. de benzène étaient mis à réagir à 100° et on déterminait la constante de

vitesse $k = \log \frac{A - \frac{x}{2}}{A - x}$ (*Bull.*, t. 14, p. 1257). — C'est pour la méthylamine que k est maximum, $k = 8302$. Pour les amines normales, k diminue très peu par l'accroissement de la chaîne : éthylamine, $k = 3807$; propylamine, 3783; butylamine, 3886; pentylamine, 3790; heptylamine, 3537.

Les chaînes latérales diminuent la valeur de k , d'autant plus qu'elles sont plus voisines de AzH^2 et qu'elles sont plus longues (les amines étudiées ne contenaient pas d'autres chaînes latérales que CH^3 et C^2H^5). Indiquons, pour abréger par α , β , γ , la présence de CH^3 uni au 1^{er}, au 2^e ou au 3^e C (le 1^{er} C étant celui auquel est fixé AzH^2), par α' β' la présence de C^2H^5 uni aux mêmes C; les principaux résultats sont :

Pentylamine γ	2985
Butylamine β	2759
Propylamine α	1257
Butylamine α	1240
Pentylamine α	1189
Pentylamine α'	672
Pentylamine $\alpha\beta$	586
Butylamine $\alpha\alpha$	314
Pentylamine $\alpha\alpha$	270

Les constantes des vitesses d'éthérification des alcools isomères présentent des rapports analogues à celles des vitesses de réaction des amines. On a trouvé :

Alcool méthylque.....	11180
— éthylique.....	5420
— propylique (normal).....	4650
— butylique (normal).....	4650
— heptylique (normal).....	3930
— propylique α	1480
— butylique β	4010
— butylique α	1230
— octylique α	916
— butylique $\alpha\alpha$	91

De l'influence des chaînes latérales sur la température d'ébullition des isomères de la série saturée; **N. MENSCHOUTKINE** (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 457; 1897, fasc. 7). — Comme suite au précédent mémoire, l'auteur montre par de nombreux exemples que la nature et la position des chaînes latérales des composés $C^*H^{2n-1}X$ et $C^*H^{2n-2}XY$ (X et Y étant aux extrémités de la chaîne principale) font varier la temp. d'éb. dans le même sens que la vitesse de réaction. Les isomères ont des p. d'éb. d'autant plus bas que les chaînes latérales sont plus nombreuses et plus voisines de X ou de Y. X représente OH, I, AzH^3 , $O.COCH^3$, $CO.OH$, ou simplement CH^3 . La règle peut donc être considérée comme très générale.

A. CORVISY.

Sur le rôle des peroxydes dans les oxydations lentes; **A. BACH** (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 373; 1897, fasc. 6). — Les oxydations énergiques qui se produisent dans l'organisme animal et, d'une façon générale, les oxydations lentes ne peuvent s'expliquer que par un état *actif* de l'oxygène. Par la discussion de phénomènes déjà connus et de phénomènes qu'il a le premier observés, l'auteur arrive à cette conclusion que l'O *actif* est fourni par des *peroxydes* qui se forment dans l'oxydation lente des matières facilement oxydables. Sous ce nom de peroxydes, il désigne des composés oxygénés fonctionnant comme H^2O^2 et contenant dans leur moléc. le groupement $-O-O-$, dont les valences libres sont saturées par des radicaux électropositifs ou électronégatifs, monovalents ou divalents $R'-O-O-R'$, $R''\begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{matrix}$. La présence de ces peroxydes est ca-

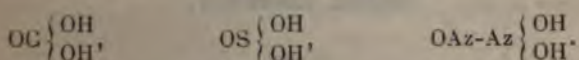
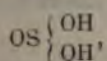
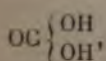
ractérisée avec certitude par les réactifs suivants : 1° ac. titanique en sol. dans SO^4H^2 ; avec un peroxyde coloration jaune brun; 2° ac. hypovanadique en sol. dans SO^4H^2 ; coloration rouge brun; 3° mélange d'une sol. de $Cr^2O^7K^2$ et d'aniline; avec un peroxyde et un peu d'ac. oxalique, teinte rose violacé. — Une multitude de corps, par l'action de l'air, aidée ou non par la lumière, donnent des peroxydes; tels sont : H (naissant), P, Na, K, Zn, Fe, Pb; alcools méthylique, éthylique, isopropylique, glycérine; les aldéhydes formique, acétique, benzoïque, la glucose; acides acétique, oxalique, tartrique, les oxydes d'éthyle et d'acétyle; phénol, résorcine, pyrocatéchine, tannin, pyrogallol; diméthylaniline, diéthylaniline, phénylhydrazine; formiamide, acétamide; essences de térébenthine, de canelle; benzène, pétrole; sulfate de quinine, acétate de morphine; brucine, strychnine. — Le mécanisme des oxydations lentes serait

le suivant : l'énergie du corps facilement oxydable, insuffisante pour dissocier la moléc. d'oxygène passif $O=O$, serait capable de rompre une des deux liaisons, en donnant $R-O-O-R$, par ex. $H-O-O-H$, $Na-O-O-Na$, etc., ou même $R-O-O-O-O-R$, par ex., $K-O-O-O-O-K$; ensuite un excès de la même matière, ou bien d'une autre matière non oxydable directement par $O=O$, suffira pour rompre la seconde liaison, et en même temps cette matière s'oxydera.

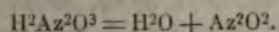
Cette théorie s'applique aussi aux réactions qui se produisent dans les organismes animaux et végétaux; l'auteur pense que les *oxydases* agissent en s'unissant au groupe $-O-O-$ et en transportant ensuite l'O actif sur les corps moins oxydables. A. CORVISY.

L'acide nitrohydroxylamique; Angelo ANGELI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 357-367). — L'acide nitrohydroxylamique est identique à la nitrohydroxylamine décrite antérieurement par l'auteur. Ce dernier préfère changer sa dénomination à cause de ses propriétés. — L'acide nitrohydroxylamique fonctionne en effet comme un véritable acide bibasique; on peut en préparer les sels de K et Na simplement au moyen d'une dissolution alcoolique de KOH ou NaOH, sans employer de l'éthylate pur de K ou Na.

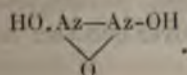
L'auteur discute ensuite la formule de la nitrohydroxylamine et propose la formule $OAz-Az\begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$; cette formule correspond, à une nitrosamine d'un hydrate hypothétique $H-Az\begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$. La nitrohydroxylamine prendrait alors naissance par perte de H^2O , comme c'est le cas pour les acides carbonique et sulfureux.



Cette dissociation a lieu en effet suivant l'équation :



Cette nouvelle formule explique mieux les faits que l'ancienne formule proposée par l'auteur :



G. F. JAUBERT.

Structure cristalline des pépites d'or, de platine et des lingots d'or ; A. LIVERSIDGE (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 1125-1131 ; 1.10.97). — Les pépites d'or présentent de nombreuses cavités, renfermant des gaz et un peu d'eau, et comme inclusions solides : du quartz, de l'argile, des matières ferrugineuses. Les sections polies et attaquées par un mélange de AzO^3H et NaCl , laissent voir des cristaux très bien formés rappelant ceux des météorites ; on ne remarque aucune zone concentrique, ce qui contredit l'hypothèse que les pépites se seraient formées sur place au milieu du sable par concentration autour d'un noyau primitif.

LE CHATELIER.

L'acétylène comme réactif en analyse quantitative ; H. G. SÖDERBAUM (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3014 ; 13.12.97). — Séparation du Cu et du Cd. — On ajoute à la liqueur SO^3H^2 et AzH^3O ; on chauffe doucement et on précipite par C^2H^2 . On filtre et on lave deux ou trois fois avec AzH^3O saturée de C^2H^2 . Finalement, on lave le précipité d'acétylure de Cu avec de l'eau, on redissout d' AzO^3H , évapore et calcine. Dans la liqueur, on sépare Cd par les méthodes habituelles.

Séparation de Cu et As. — Si As est à l'état de sel ammoniacal, on transforme en sel de Na. — On opère comme précédemment.

L'acétylène employé doit être purifié par barbotage dans une solution d'acétate de Pb et une solution acide de HgCl^2 .

E. E. BLAISE.

CHIMIE ORGANIQUE.

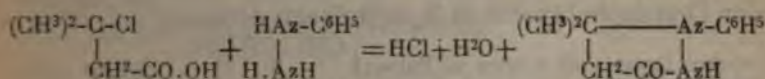
Sur la transformation de l'ac. butyrique en ac. isobutyrique ; E. ERLÉNMEYER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2956 ; 10.1.98). — Article de polémique au sujet de la note de Hutzler et V. Meyer (*Bull. Soc. chim.*).

L'auteur ne peut affirmer que l'acide butyrique employé par lui ne renfermait pas d'acide isobutyrique, ce qui annule ses propres expériences ; mais il ne pense pas que les expériences de ses contradicteurs suffisent à prouver que l'ac. normal ne se transforme pas en ac. iso.

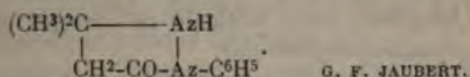
E. E. BLAISE.

Action du chlore sur l'acide isovalérianique; C. MONTE-MARTINI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 368; 31.10.97). — L'auteur a fait agir Cl sur l'acide isovalérianique. L'opération se fait en plein soleil et on la continue jusqu'à ce que, par des pesées successives, on constate l'absorption exactement d'une molécule de chlore. — De même que dans la chloruration de l'ac. isobutyrique, l'atome de Cl se fixe sur le résidu tertiaire, et il se forme de l'acide β -chloroisovalérianique. — Ce dérivé se décomposant à la distillation, on le transforme en éther éthylique (Éb. 95-105° sous 20 mm.; 101-108° sous 30 mm.; 184-190° sous 760 mm.).

Il ne se forme pas seulement dans cette opération l'acide β -chloroisovalérianique, mais aussi des produits accessoires. — L'acide β -chloré ne réagit ni avec KCAz, ni avec AgCAz; il en est aussi de même avec la diéthylamine. Avec l'hydrate d'Ag ou de Na, il se forme de nouvelles substances. — L'acide β -chloré réagit avec la phénylhydrazine; son éther éthylique réagit aussi, mais plus lentement. — Avec la phénylhydrazine, il se forme un anneau fermé d'après l'équation :

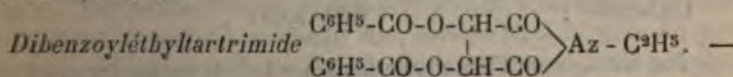


La phénylméthylpyrazolidone se présente sous forme d'aiguilles crist. dans H_2O , F. 109-110°. — Cette phényldiméthylpyrrazolidone est différente du produit obtenu par Prentice en condensant la phénylhydrazine avec l'ac. diméthylacrylique et qui répond à la formule suivante :



Alcoylimides pyrotartriques et action des chlorures d'acides sur les alcoyltartrides; M. KLING (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3039; 10.1.98). — Les imides ont été obtenus par distillation des sels d'amines.

Méthylpyrotartride, Eb. 223°. — *Ethyl-*, Eb. 222-223°. — *Propyl-*, Eb. 233-234°. — *Benzyl-*, Eb. 315°. — *Phényl-*, Eb. 250-300°; F. 107°.



F. 159-160°. N'existe que sous une seule forme.

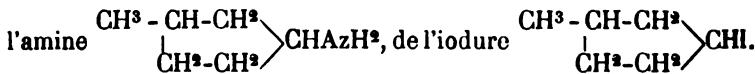
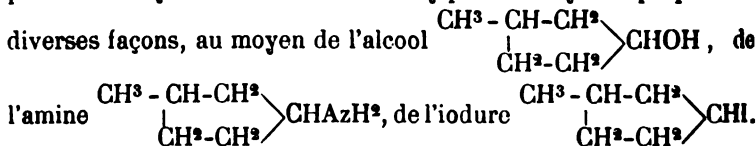
Phthalylméthyltartrimide $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CO-O-CH-CO} \\ \text{CO-O-CH-CO} \end{matrix} \text{AzCH}^3$. — So-

luble seulement dans l'acétone et l'éther acétique d'où on la précipite par l'éther. F. 180° avec décomposition.

Dicinnamylméthyltartrimide. — Crist. dans le benzène. F. $80-81^\circ$. Le composé ainsi obtenu renferme 1 mol. C^6H^6 qu'il perd à $90-100^\circ$; il fond alors à $70-72^\circ$. Si on fait recristalliser le composé primitif dans l'alcool, on obtient l'imide lui-même, sous une nouvelle forme, fusible à 95° , transformable en la première par fusion. Pour la forme α (f. $70-72^\circ$), $\alpha_d = -307,8$ et pour la forme β (f. 95°), $\alpha_d = -311,6$.

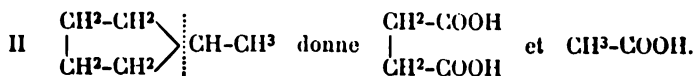
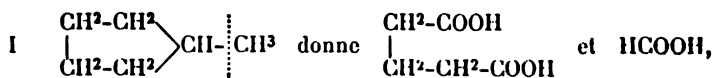
E. E. BLAISE.

Sur la structure de l'hexahydrobenzène; N. KIJNER (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 584; 1897, fasc. 8). — L'auteur apporte de nouveaux faits à l'appui de la proposition qu'il a émise autrefois, que l'hexahydrobenzène (obtenu par l'action de HI sur le benzène) n'est pas l'hexaméthylène, mais son isomère, le méthylpentaméthylène. D'abord, le point d'éb. et la densité sont les mêmes pour l'hexahydrobenzène et le méthylpentaméthylène préparé de diverses façons, au moyen de l'alcool



Perkin avait préparé ce carbure par l'action de Na sur $\text{CH}^3.\text{CHBr}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CHBr}$ en sol. dans le toluène, mais le produit obtenu n'était pas homogène; il contenait de l'hexane normal et un hexylène; cette méthode ne convient pas pour préparer le méthylpentaméthylène pur.

L'action de AzO^3H fumant sur l'hexahydrobenzène a fourni les acides formique, acétique, succinique et glutarique; ce fait ne peut se comprendre que si l'on admet pour le carbure la structure du méthylpentaméthylène; l'oxydation se fait de deux façons :



Si l'on fait agir sur l'hexahydrobenzène AzO^3H faible (dens. 1.075) à 100° , selon la méthode de Konovalof, il se forme un dérivé nitré

tertiaire qui doit avoir la structure $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{-CH}_3 \end{array} \text{CAzO.CH}_3$.

Ce dérivé a la composition $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{AzO}^2$ (Eb. 180-183°; $d_0^{22} = 1,024$); il est insol. dans les alcalis; réduit par Sn et HCl, il donne une amine douée de l'odeur caractéristique des amines supérieures. Le chlorhydrate et le chloroplatinate de cette amine sont cristallisables et sol. dans l'eau. On n'a pas obtenu de dérivé nitré secondaire. — Outre le méthylpentaméthylène, l'hydrogénation du benzène par HI fournit cependant une certaine quantité d'hexaméthylène; il en est de même de la réduction de l'aniline au moyen de HI.

A. CORVISY.

Nitration des xylènes; M. KONOVALOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 168, 2^e p.; 1897, fasc. 7). — Au point de vue de la facilité de la nitration de la chaîne latérale, le para et le méta-xylène occupent une position intermédiaire entre le toluène et le mésitylène. L'auteur a obtenu plusieurs dérivés mononitrés de ces carbures; il a étudié quelques-uns de leurs sels et les amides correspondants.

Un mémoire détaillé est en préparation.

A. CORVISY.

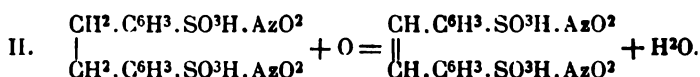
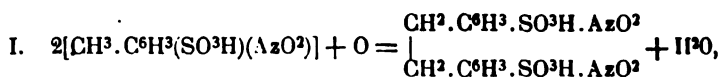
Oxydation du naphthalène au moyen du permanganate; J. PROCHAZKA (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3108; 10.1.98). — Après avoir rappelé les travaux d'Henriques et de Tscherniac sur le même sujet, l'auteur dit avoir fait en 1890 une série de recherches sur la préparation industrielle de l'acide phthalique qui lui ont montré que, dans certaines conditions, on pouvait oxyder le naphthalène au moyen du permanganate en acide phthalonique et celui-ci en acide phthalique avec un rendement presque théorique.

L'oxydation est basée sur l'observation que le naphthalène est soluble dans l'eau bouillante en une certaine mesure; on oxyde donc à la température de l'eau bouillante et la réduction du permanganate est immédiate.

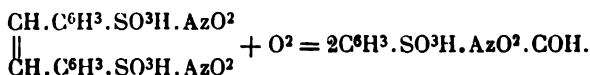
Avec 100 gr. de permanganate du commerce, on a obtenu 17 gr. d'acide phthalique, le rendement théorique étant 19 à 20 gr. en supposant qu'il ne se forme par oxydation alcaline que de l'acide phthalonique. Le naphthalène en excès (3 à 4 fois la quantité théorique) est facile à retirer et la bonne marche de l'oxydation dépend du bon fonctionnement de l'agitateur destiné à maintenir pendant l'oxydation le naphthalène fondu bien divisé. Mais le prix du permanganate est un obstacle à un emploi avantageux de ce procédé.

F. REVERDIN.

Sur l'oxydation de l'acide p.-nitrotoluène-sulfonique ; A. G. GREEN et A. R. WAHL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3097 ; 10.1.98). — Ris et Simon ont montré récemment (*Bull.*, t. 20, p. 80) que l'acide p.-dinitrodibenzylsulfonique prend naissance par oxydation en solution alcaline de l'acide p.-nitrotoluène-sulfonique ; les auteurs, qui s'occupaient aussi de cette question (voir brevet anglais, n° 5351, du 27 février 1897) ont observé que suivant le degré d'oxydation et les conditions de la réaction on obtenait soit l'acide dinitrodibenzylsulfonique, soit l'acide dinitrostilbène-disulfonique



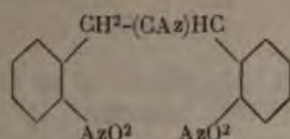
Le meilleur oxydant est l'hypochlorite de soude, mais on peut aussi employer le peroxyde de sodium, le persulfate d'ammonium, le peroxyde de plomb ou encore oxyder par électrolyse en solution alcaline. Les auteurs ont encore constaté que l'acide dinitrostilbène-disulfonique s'oxyde d'une manière très nette en solution neutre ou alcaline, le mieux avec du permanganate de potassium, pour donner 2 mol. d'acide p.-nitrobenzaldéhyde-o.-sulfonique :



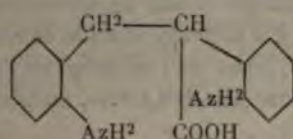
Ris et Simon ont remarqué seulement la première de ces trois réactions et en outre leur acide dinitrodibenzylsulfonique devait être impur. Cet acide à l'état pur est en jolis feuillets incolores ; ses sels de sodium et d'ammonium sont assez difficilement solubles dans l'eau froide, facilement solubles à chaud ; le premier est en cristaux incolores en forme de lancette. L'acide pur dissout dans la lessive de soude ne donne aucune coloration avec les réducteurs. L'acide p.-p.-dinitrostilbène-o.-o.-disulfonique cristallise en aiguilles incolores ou légèrement colorées en jaune. L'acide p.-nitrobenzaldéhyde-o.-sulfonique qui se forme en quantité théorique par la réaction indiquée ci-dessus, fournit des sels incolores, facilement solubles dans l'eau. L'acide donne en solution aqueuse avec l'acétate d'aniline un précipité de l'anilide correspondante et avec l'acétate de phénylhydrazine un précipité orange de l'hydrazone.

P. REVERDIN.

Sur l'*o*.-dinitrocyandibenzyle; S. GABRIEL et G. ESCHENBACH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3017; 10.1.98). — Bamberger a préparé par l'action du cyanure de potassium sur le chlorure d'*o*.-nitrobenzyle un *o*.-dinitrocyandibenzyle

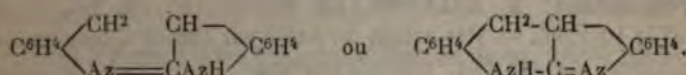


les auteurs ont supposé que de même qu'on obtient par saponification des groupes CAz en partant du tricyandibenzyle une combinaison anhydre, de même en partant du dinitrocyandibenzyle on obtiendrait aussi un composé anhydre avec double liaison qui par réduction des groupes nitro correspondrait à :



Ce composé serait pour le côté gauche un dérivé de l'acide *o*.-amidohydrocinnamique et pour le côté droit un dérivé de l'acide *o*.-amidophénylacétique.

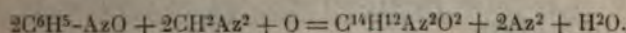
L'acide *o*.-amidohydrocinnamique s'anhydride en hydrocarbostyrile et l'acide *o*.-amidophénylacétique en oxindol, il pouvait se former avec élimination de 2 molécules d'eau un composé $C^{15}H^{12}Az^3$



Les recherches faites à ce sujet ont montré qu'il y a en effet dans certaines conditions décrites dans la partie expérimentale anhydridisation; mais le produit renferme moins d'hydrogène que ne le demandent les formules ci-dessus.

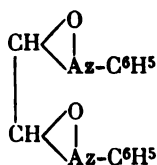
F. REVERDIN.

Action du diazométhane sur le nitrosobenzène; H. V. PECHMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2871; 13.12.97). — Le diazométhane réagit sur le nitrosobenzène d'après l'équation



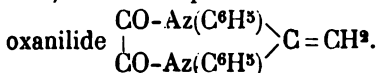
Le composé $C^{14}H^{12}Az^2O^2$ crist. en aiguilles jaune d'or et fond à

182-183° en se décomposant. Ainsi que le prouvent ses réactions, il constitue la diphenylglyoxime



On peut d'ailleurs l'obtenir par action de la phénylhydroxylamine sur le glyoxal ou la formaldéhyde. Traité par Br, il fournit un dérivé dibromé crist. en aiguilles jaunes, f. 278°.

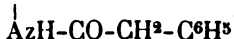
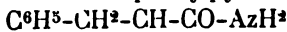
Les acides le dédoublent en glyoxal et phénylhydroxylamine; la phénylhydrazine agit de même et on obtient l'osazone du glyoxal. L'action de KOH alcoolique donne du nitrosobenzène, de l'aniline et de l'azoxybenzène. Un mélange d'acide et d'anhydride acétique fournit de l'oxanilide, mais si l'on emploie l'anhydride acétique seul, surtout en présence de $\text{CH}_3\text{CO}^2\text{Na}$, on obtient la vinylidène-



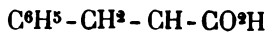
D'autres constitutions, sur lesquelles l'auteur se propose de revenir, peuvent encore être attribuées à ce composé.

E. E. BLAISE.

Transformation d'un acide α -cétonique en α -amidoacide correspondant; E. ERLÉNMEYER junior (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2977; 10.1.98). — Par action de AzH^3 sur l'acide α -benzamido-cinnamique ou sur l'ac. phénylpyruvique, on obtient le même corps, f. 187°,

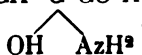


avec HCl, fournit l'acide



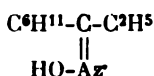
chauffé en tubes scellés avec HCl, se dédouble lui-même en acide phénylacétique et phénylalanine.

L'auteur explique la transformation de l'ac. phénylpyruvique en phénylalanine en supposant qu'une partie de l'acide est dédoublé en CO^2 et aldéhyde phényléthylique qui se combine au corps $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH}^2\text{-C-CO}^2\text{H}$



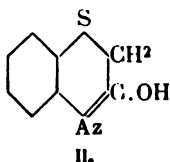
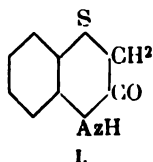
, formé en même temps; on obtient ainsi

La constitution de l'oxime est donc exprimée par le schéma



E. E. BLAISE.

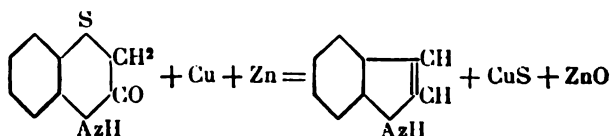
Action des cétones et acides α -bromés sur l'o.-aminothiophénol; O. UNGER et G. GRAFF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2389; 8.11.97). — Les auteurs ont repris la prép. du benzo-p.-thiazine, en étudiant chacun des trois procédés suivants : condensation de l'o.-aminothiophénol avec l'acide bromacétique; action d'une acétone bromée sur l'o.-aminothiophénol; prépar. de l'éther brométhyl. de cette base et transformation en dihydrobenzo-p.-thiazine. Ce dernier procédé est inapplicable; il se forme un mélange inséparable de bases primaires, secondaires et tertiaires. Par contre, l'action des acides gras α -bromés sur l'o.-aminothiophénol est une méthode générale de prépar. de la cétodihydrobenzo-p.-thiazine et ses homologues. La constitution de cette substance doit s'exprimer par l'une de ces trois formules :



L'action de Az^3O^3 ne permet pas d'adopter la troisième. La thiazine, dissoute dans ClH conc. et addit. de AzO^2Na , donne une solution diazoïque, en même temps que l'anneau est rompu.

La combinaison formée, $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{S} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CO}^2\text{H} \\ \text{Az} = \text{Az}(\text{Cl}) \end{smallmatrix}$, est incompatible avec le schéma III. Il est difficile de décider entre les formules I et II. La substance est, en effet, passive envers l'anhydride acétique et CH_3I , et les chlorures de P. engendrent des mat. color. violettes compliquées.

L'action du couple Zn-Cu fournit une faible quantité d'indol, selon l'équation :



Quant au produit de réaction, déjà décrit, entre l'aminothiophé-

nol et l' α -bromacétophénone, on trouve, dans l'épichlorhydrine, un solvant convenable qui permet de fixer sa formule à $C^{14}H^{11}AzS$. Cette comb., crist. en octaèdres jaunes, est stable envers Az^2O^3 et les réact. organ.; ce qui s'accorde avec la const. d'une phénylbenzo-p.-thiazine.

L'éther α -chloracétique, envisagé comme éther carbonique de la chloracétone, réagit de même sur l'aminothiophénol. Le corps obtenu, $C^{12}H^{11}AzSO^2$, est facilement décomposable, et ClH conc. suffit à rompre l'anneau. L'action de la phénylhydrazine sur cette matière est différente. Il se forme deux corps; l'un fondant à 93° ($AzH^2.C^6H^4.S$) ^{2} , l'autre à 157° (1-phényl-3-méthyl-4-isonitro-5-pyrazolone). Enfin, la potasse caustique transforme ce composé en ac. isodéhydracétique $C^8H^8O^4$, fus. à 155° . H. COPAUX.

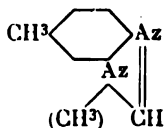
Sur les chlorhydrates de mono et de diméthylaniline; R. SCHOLL et R. ESCALES (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3134; 10.1.98). —

On trouve généralement dans les traités de chimie que les sels de mono et de diméthylaniline ne sont pas cristallisables. Cependant Hentschel a, dans un travail récent (*Bull.*, t. 20, p. 90), rappelé qu'on obtient des chlorhydrates cristallisés en faisant passer un courant d' HCl sec dans la solution benzénique des bases ci-dessus; il ne paraît pas avoir isolé ces sels et les auteurs du présent mémoire viennent de le faire. Ils décrivent le *chlorhydrate de monométhylaniline* $C^6H^5.AzHCH^3.HCl$ qu'ils ont préparé en faisant passer HCl dans la solution de la base dans l'éther, il est très déliquescent, insoluble dans l'éther et le benzène; puis le *monochlorhydrate de diméthylaniline* $C^6H^5Az(CH^3)^2HCl$, F. 85 à 95° , très hygroscopique, et le *dichlorhydrate* de la même base, F. 60 à 70° , qui, chauffé dans un courant d'air sec de 65 à 70° , dégage une molécule HCl pour donner le monochlorhydrate. Ces deux derniers sels ont été préparés en faisant passer HCl dans la diméthylaniline, le premier en refroidissant, le second sans refroidir.

Ils ont aussi été préparés de la même manière que le sel de monométhylaniline. Le sel monoacide est très hygroscopique, il est insoluble dans l'éther absolu. F. REVERDIN.

Réduction de la m.-nitrodiméthyl-p.-toluidine; J. PINNOW (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3119; 10.1.98). — Lorsqu'on réduit la m.-nitrodiméthyl-p.-toluidine avec Sn et HCl on obtient, en même temps que la diméthyltoluylène-diamine, un composé chloré et une base à point d'ébullition élevé qui a été considérée jusqu'ici comme un dérivé de la toluidine. On n'a pas réussi à isoler le dérivé

chloré, mais l'auteur a pu élucider la nature de la base à point d'ébullition élevé après avoir déterminé les conditions favorables à sa formation ; cette base se forme le mieux lorsqu'on réduit à une température élevée ; elle cristallise dans l'éther en prismes ou en aiguilles fusibles à 94°, 5-95°, 5 et distille à 301° ; son *chlorhydrate* est en aiguilles fusibles à 206-207°. Elle correspond à la formule $C^9H^{10}Az^2$ et l'auteur la considère comme un *n.-m.-diméthylbenzimidazol* dont elle possède tous les caractères. On peut l'obtenir également au moyen de la *m.-anidométhyltoluidine* et de l'*acide formique*. O. Fischer a obtenu par méthylation de la *méthényltoluyèneamidine* une *méthylméthényltoluyèneamidine*, et avec Wreszinski ce même composé au moyen du *chlorhydrate d'o.-toluylènediamine* et de la *formaldéhyde*. Mais comme il bout à 278-280° et fournit un *chlorhydrate* qui crist. dans HCl conc., il constitue sans doute l'isomère



En réduisant l'*o.-nitrodiméthylaniline*, la *m.-nitrométhyltoluidine*, la *nitrométhylxylylidine* et le *dinitrotetraméthyldiamidodiphénylméthane*, F. 123°, l'auteur a obtenu aussi des composés possédant les caractères du *benzimidazol*. Il se propose de continuer les recherches à ce sujet.

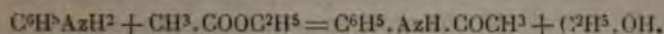
F. REVERDIN.

Sur les dérivés de la tétraméthyl-*m.-phénylènediamine* ; J. PINNOW et M. WEGNER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3110 ; 10.1.98). — Supposant que les polyamines complètement alkylées de la série du benzène se distinguent par leur stabilité des composés non alkylés, les auteurs ont cherché à préparer l' α -hexaméthyltriamidobenzène. La *nitrosotetraméthyl-*m.-phénylènediamine** préparée par Witt et dont la constitution ($Az.Az.AzO1.3.4$) a été prouvée à cette occasion leur a servi de point de départ. Elle a fourni par réduction l'*amido-tétraméthyl-*m.-phénylènediamine**, base distillant à 180°, 5, sous une pression de 45 mm. dont les sels et les dérivés *acétylé* et *benzoylé* sont décrits dans le mémoire en question, ainsi que l'*urée*, la *carbanilide*, etc. Les auteurs étudient ensuite l'action de l'anhydride acétique sur la base ci-dessus, puis ils passent à la méthylation de l' α -diamidodiméthylaniline et du *tetraméthyltriamidobenzène* qui leur ont fourni le même α -hexaméthyltriamidobenzène

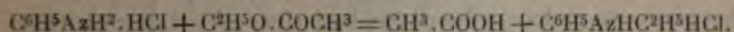
distillant à 184° sous 40 mm. de pression. L'identité des produits obtenus en partant de ces deux bases a servi à établir la constitution, qui n'était que présumée jusqu'ici, de l'amidotétraméthyl-m.-phénylènediamine. Les auteurs décrivent enfin une *dinitrotétraméthylphénylènediamine* qu'ils ont préparée en dissolvant 2 gr. de tétraméthyl-m.-phénylènediamine dans 5 cc. d'H²SO⁴ conc. et 15 cc. d'eau et ajoutant à -5° un mélange de 16 cc. d'eau et 16 cc. d'HAzO³ de D = 1.38.

F. REVERDIN.

Action des éthers sur les amines aromatiques; St. v. NIEMENTOWSKI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3071; 10.1.98). — En faisant réagir l'éther acétique sur l'aniline en tube scellé à 200-220°, il se passe la réaction suivante :



La réaction est toute différente si l'on opère avec le chlorhydrate d'aniline; en chauffant, par ex., 13 gr. de ce sel avec 9 gr. d'acétate d'éthyle en tube scellé, pendant 3 heures à 225°, on retrouve une petite quantité d'aniline inaltérée en même temps que de l'éthylaniline comme produit principal et de la diéthylaniline en petite quantité



Cette réaction est générale; avec le formiate d'éthyle et le chlorhydrate d'aniline il se forme en chauffant 3 heures à 225° du chlorhydrate d'éthylaniline et les produits de décomposition de l'acide formique CO et H²O; avec l'acétate d'amyle on a obtenu le chlorhydrate d'amylaniline. Si l'on augmente la proportion d'éther en la portant à 2 mol. pour 1 mol. de l'amine, on n'obtient pas l'amine tertiaire; c'est toujours l'amine secondaire qui se forme comme produit principal. Il est intéressant de constater par ces recherches que les amines libres ou leurs chlorhydrates réagissent tout différemment avec les éthers.

F. REVERDIN.

Sur un procédé de préparation des phtalazines; S. GABRIEL et G. ESCHENBACH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3022; 10.1.98). — On ne connaît jusqu'ici dans la série des phtalazines que la substance

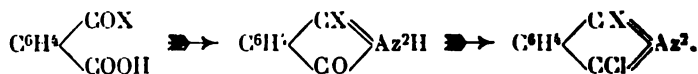
mère, la phtalazine elle-même : $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH=Az \\ | \\ \diagdown CH=Az \end{matrix}$. On la prépare soit

en chauffant directement avec de l'hydrazine en tube scellé l'o₂-tétrachlor-o.-xylène ou le dérivé bromé correspondant, soit en

transformant d'abord ces dérivés halogénés par une longue ébullition avec l'eau en aldéhyde o.-phthalique qu'on traite ensuite par l'hydrazine. Pour préparer les homologues de la phthalazine, il a paru plus simple de passer par ses dérivés chlorés alcoylés

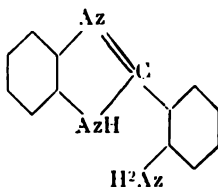
$C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CX \\ \diagdown CCl \end{smallmatrix} \equiv Az^2$ ($X = CH^3, C^2H^5$, etc.), qu'on obtient en traitant

les acides cétone-o.-carboniques de la formule $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup COX \\ \diagdown COOX \end{smallmatrix}$ par l'hydrazine, puis par l'oxychlorure de phosphore :



C'est ainsi qu'on a préparé la 1.4-méthylechlorphthalazine, la 1.4-éthylechlorphthalazine, les 1.4-benzyl, propyl, i-butyl-chlorphthalazines. Les essais de réduction de ces dérivés n'avaient pas réussi jusqu'ici; en traitant, par ex., la méthylechlorphthalazine par HI et P à 200°, on avait observé qu'elle se transformait par dégagement d'ammoniaque en méthyliso-indol. C'est en reprenant l'étude de cette réaction et en opérant à basse température que les auteurs sont arrivés à éviter l'élimination d'ammoniaque. Ils ont opéré d'abord avec la 4-chlorophthalazine qui par ébullition pendant plusieurs heures avec 10 fois son poids d'HI et une petite quantité de phosphore rouge leur a donné la phthalazine. Ils ont ensuite étendu leurs recherches à la 1.4-méthylechlorphthalazine qui leur a fourni la méthylphthalazine dont ils ont préparé de nombreux dérivés et qu'ils ont étudiée d'une manière approfondie. F. REVERDIN.

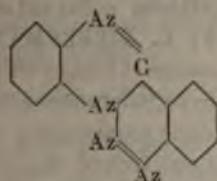
Nouvelles méthodes de préparation des combinaisons anhydres (IV); St. v. NIEMENTOWSKI [*D. ch. G.*, t. 30, p. 3062 (10.1.98); voir *Bull.*, t. 8, p. 1138]. — L'auteur a obtenu par condensation du chlorhydrate d'o.-diamine avec l'o.-amidobenzamide ou l'o.-amido-p.-toluylamide, avec un bon rendement, 4 nouveaux *amido-imidazols* qui dérivent du type du (§) o.-amidophénylbenzimidazol



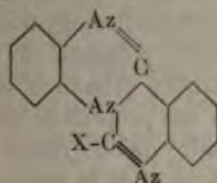
et renferment le groupe amide dans le radical phényle substituant l'atome d'hydrogène β de l'imidazol.

Quelques-unes de ces combinaisons sont isomères des amidines décrites par Lellmann et Hailler; on peut les préparer par réduction des *o*-nitrobenzoyl-*o*-nitrilides dans certaines conditions déterminées. On n'obtient pas d'imidazols par condensation des *o*-diamines libres avec l'acide anthranilique ou de leurs chlorhydrates avec le sel d'ammonium de l'acide anthranilique, il se forme dans ce cas des matières colorantes.

Les *o*-amido-imidazols, qui sont décrits dans le mémoire que nous signalons, sont incolores, facilement solubles dans la plupart des véhicules organiques; ils cristallisent bien et possèdent un caractère basique. La plupart sont des bases mono-acides; le plus simple cependant, l'*o*-amidophénylbenzimidazol fait exception; il donne un dichlorhydrate et en solution chlorhydrique un sel double de platine. Les *o*-amido-imidazols sont transformés par les nitrites alcalins en solution alcoolique, chlorhydrique, en azo-imides qui possèdent en partie le caractère des véritables composés diazoïques. Ce sont les recherches sur cette nouvelle classe de composés dont le premier membre correspond à la formule



qui font l'objet du présent mémoire. En étudiant l'action des acides organiques, de leurs anhydrides ou de leurs chlorures, de l'urée et des composés analogues sur les *o*-amido-imidazols, l'auteur a pu constater qu'il se formait une nouvelle chaîne fermée dans le sens de la formule suivante :



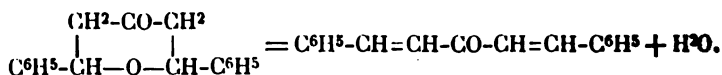
Un grand nombre de ces composés ont déjà été préparés.

F. REVERDIN.

Sur une transformation des dérivés tétrahydropyroniques;
P. PETRENKO-KRITSCHENKO et D. PLOTNIKOFF (*D. ch. G.*,
t. 30, p. 2801; 13.12.97). — Les auteurs ont constaté que la di-

phényltétrahydropyrone, chauffée au B.-M., en solution alcoolique, en présence de quelques gouttes d'HCl, se transforme en dibenzal-acétone.

Diphényltétrahydropyrone
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CO-CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{C}^6\text{H}_5\text{-CH-O-CH-C}^6\text{H}_5 \end{array}$$
 — On l'obtient en condensant l'acide acétonedicarbonique et la benzaldéhyde au moyen de HCl, ce qui fournit l'acide
$$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H-CH-CO-CH-CO}_2\text{H} \\ | \quad \quad | \\ \text{C}^6\text{H}_5\text{-CH-O-CH-C}^6\text{H}_5 \end{array}$$
 acide huileux que $\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^{16}$ colore en rouge. Cet acide est très instable, perd 2CO_2 et fournit la diphényltétrahydropyrone; aiguilles f. 131° . Ce corps, chauffé 20' au B.-M. avec de l'alcool additionné de quelques gouttes d'HCl, se transforme en dibenzal-acétone



E. E. BLAISE.

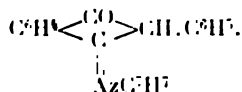
Sur un groupe de matières colorantes dérivées de l'anhydrobisdicétohydrindène; C. LIEBERMANN (*D. ch. G.*, t. 39, p. 3137; 10.1.98). — L'auteur et Flatau ont décrit précédemment une classe de belles matières colorantes bleues qui prennent naissance par l'action des amines aromatiques sur la cérulignone. Ces matières colorantes n'ont pas trouvé d'applications industrielles à cause de leur faible affinité pour la fibre et de leur instabilité envers les acides et les réducteurs; mais l'auteur du présent mémoire a pu se rendre compte que ces couleurs avaient un caractère quinonique et en a fait une étude dont il communique les résultats. Il a trouvé qu'un produit de condensation, décrit autrefois par Wislicenus et Kötze, dérivé du dicétohydrindène, et considéré par Kostanecki comme un anhydrobisdicétohydrindène, dont la formule rappelle l'une des formules possibles de la cérulignone, fournit avec les amines aromatiques primaires une magnifique couleur bleue qui ressemble par ses propriétés aux couleurs de la cérulignone; l'analyse a montré qu'elle résulte de la condensation de molécules égales de cétone et de la base, tandis que les couleurs de la cérulignone se forment par condensation de deux molécules de la base avec élimination de deux molécules d'alcool méthylique. Dans l'anhydrobisdicétohydrindène, il n'y a qu'un hydroxyle dans la position où se trouvent les deux groupes méthoxyles de la cérulignone.

Ces matières colorantes ont un caractère moins basique que

celles de la cérulignone. Lorsqu'on ajoute HCl à leur solution alcoolique bouillante, elles sont décolorées en peu de temps en régénérant leurs constituants; cette décomposition a été suivie d'une manière très précise pour le dérivé de la ψ -cumidine. Les couleurs préparées au moyen de l'anhydrobisdicéthohydrindène avec un grand nombre d'amines primaires aromatiques ont les mêmes caractères que les dérivés correspondants de la cérulignone; les bases secondaires et tertiaires ne donnent pas la réaction bleue. La dicéthohydrindène $C^9H^6O^2$ fournit les mêmes matières colorantes, mais la réaction est plus lente et moins nette.

Les membres principaux du groupe du dicéthohydrindène n'ont pas fourni de couleurs semblables; ceci est d'autant plus curieux que Kostanecki a déjà donné à quelques membres de ce groupe, malgré leur couleur jaune et l'absence d'azote, des noms rappelant celui de l'indigo à cause de l'analogie présumée entre leurs formules de constitution et celle de l'indigo. Kaufmann a même appelé un de ces corps, de couleur rouge, « *indénigo* » et l'auteur est disposé à croire qu'il existe aussi entre la constitution de ces matières colorantes bleues et celle de l'indigo, une certaine analogie. Il rend brièvement compte des résultats négatifs obtenus dans le groupe du dicéthohydrindène.

Le *phényldicéthohydrindène* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{CH.C}^6H^5$ bouilli avec l'acide acétique crist. et la p.-toluidine donne de jolis feuillets orangés, F. 244°, constitués par le monotoluide



Le phényldicéthochlorhydrindène, le monobromo et le dibromanhydrobisdicéthohydrindène donnent aussi peu de bleu que le bisdicéthohydrindène de Nathanson, et le diphtalyléthène donne l'indénigo. L'auteur a examiné encore un grand nombre de substances renfermant le groupe quinonique qui ne donnent pas la réaction bleue.

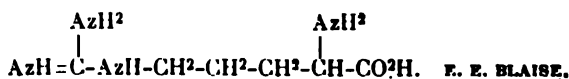
Il décrit enfin, dans la partie expérimentale, l'*anhydrobisdicéthohydrindène-p.-toluide* $C^{18}H^{10}O^2 \cdot \text{AzC}^6H^5 \cdot \text{CH}^3$ qui se présente sous la forme d'aiguilles à reflets métalliques foncés, se dissout dans H^2SO^4 en rouge orange et fournit avec H^2SO^4 à 50-60 0 0 SO^3 , en refroidissant, un acide sulfonique bleu. La combinaison correspondante de la ψ -cumidine $C^{27}H^{21}\text{Az}O^2$ est aussi en aiguilles à reflet métallique foncé, très facilement solubles dans l'acide acétique cristallisable; l'*anhydrobisdicéthohydrindène- β -naphthalide* est moins so-

luble que le précédent composé auquel elle ressemble beaucoup; le dérivé de l'acide *m*-amidobenzoïque est soluble en rouge dans les alcalis froids et étendus et celui de la *p*-chloraniline est relativement peu soluble.

F. REVERDIN.

Contribution à l'étude de la cosine; G. DACCOMO et MALAGNINI (*Boll. Chim. Farm.*, t. 36, p. 609; 15.10.97). — La cosine a déjà été préparée par d'autres auteurs en épuisant les fleurs de couso; elle vient d'être mise dans le commerce par la maison E. Merck, de Darmstadt. — Flückiger et Buri ont déterminé la formule de la cosine : $C^{31}H^{38}O^{10}$ et son point de fusion $F. 142^{\circ}$. — Les auteurs ont trouvé que la cosine n'est pas un produit homogène, mais que sous l'action de l'alcool éthylique elle se sépare en deux parties, l'une très soluble dans l'alcool, l'autre beaucoup moins soluble. Cette dernière forme la plus grande partie du produit, aussi les auteurs conservent-ils à cette portion le nom de *cosine*. — La cosine purifiée fond à 161° , se présente sous forme de cristaux jaune de soufre, crist. dans l'alcool; elle possède un goût amer et ne se dissout pas dans l'eau, par contre elle se dissout dans l'éther, l'acide acétique, l'acétone, le sulfure de carbone, le phénol, les alcalis, etc. Les solutions alcalines laissent précipiter la cosine inaltérée par addition d'un acide. — La cosine possède un pouvoir réducteur bien caractérisé, non pas pour la liqueur de Fehling, mais pour le nitrate d'argent ammoniacal. La cosine ne donne pas d'oxime mais bien une phénylhydrazone. — Les auteurs ont fait de nouvelles analyses de la cosine et ont déterminé son poids moléculaire, ils arrivent à la formule $C^{32}H^{35}O^7$. La cosine contient 3 groupes OH, car elle donne un dérivé triacétylé (aig. blanches) et un dérivé tribenzoylé $C^{32}H^{23} \begin{smallmatrix} O^4 \\ \swarrow \end{smallmatrix} (O.CO.C^6H_5)_3$. En oxydant la cosine en solution alcaline au moyen du Br ou I, les auteurs ont obtenu du bromoforme ou de l'iodoforme et de l'ac. isobutyrique. La cosine a été proposée comme anthelminthique. G. F. JAUBERT.

Sur un produit de décomposition de l'arginine; K. SCHULZE et E. WINTERSTEIN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2879; 13.12.97). — Les auteurs ont constaté que l'arginine se dédouble par ébullition avec l'eau de baryte en urée et ornithine; cette dernière a été caractérisée par transformation en son dérivé dibenzoylé, l'acide ornithurique. Ils proposent pour l'arginine la constitution suivante :



Sur la camphoquinone; O. MANASSE et E. SAMUEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3157; 10.1.98). — En ajoutant peu à peu la camphoquinone à SO^4H^2 et versant ensuite sur la glace, on obtient un acide très peu sol. dans l'eau, d'où il crist. avec H^2O et qui fond alors à 67-68°; anhydre, f. 97-98°.

Cet acide est monobasique et cétonique ou aldéhydique; il colore le bisulfite de rosaniline et réduit AgOH . Il répond à la composition $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^3$. Son oxime cristallise en feuillets dans CHCl^3 et fond à 163-164°.

Phénylhydrazone : f. 123-124°. Semicarbazone : f. 217-218°.

En même temps que cet acide, on en obtient un autre dans l'action de SO^4H^2 sur la camphoquinone; il crist. en feuillets, f. 113°, et sa solubilité dans l'eau est deux fois plus grande.

En exposant la camphoquinone aux vapeurs de brome, on obtient le composé $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Br}^3\text{O}^3$ qui crist. dans le benzène en prismes, f. 197-198°. — Par action directe du brome sur la quinone, on obtient le corps $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{Br}^2\text{O}^3$, qui crist. dans l'alc. en aiguilles, f. 137-138°.

E. E. BLAISE.

Caractéristique des principales matières colorantes dérivées du goudron de houille; Giuseppe TEYXEIRA (*Boll. chim. Farm.*, t. 36, p. 580; 1.10.97). — L'auteur donne sous forme de tableaux le nom commercial, le nom scientifique, la formule brute, la formule développée, la préparation et les principales réactions des couleurs d'aniline.

G. F. JAUBERT.

Les pétroles lampants italiens; A. VOLGI et R. RUGGERI (*Ann. d. Lab. delle Gabelle di Roma*, t. 3, p. 119; mai 97). — Série d'analyses ne présentant aucun intérêt particulier.

G. F. JAUBERT.

Décomposition des carbures à poids moléculaire élevé sous l'influence de la chaleur; C. ENGLER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2908; 13.12.97). — Etude sur la décomposition produite par distillation des résidus de rectification des pétroles.

E. E. BLAISE.

Constitution des goudrons schisteux écossais et formation des goudrons; Fr. HEUSLER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2743; 13.12.1897). — L'auteur s'élève contre la théorie actuelle qui admet que les carbures aromatiques prennent naissance par condensation de dérivés de la série grasse sous l'action de la haute température (polymérisation de l'acétylène par Berthelot, synthèse de Kraemer

et Spilker dans le groupe de la coumarone, etc.). L'auteur estime au contraire que les dérivés aromatiques existent tout formés dans les charbons, schistes, etc., d'où on distille le goudron. Comme preuve à l'appui, il donne l'analyse de deux goudrons, le premier préparé à basse température, le second à température plus élevée :

	Goudron de lignites (Éb. 110°).	Goudron de schistes (Éb. 110°).
Paraffines.....	16 %	42 %
Naphtènes.....	4	10
Hydrocarbures aromatiques....	45	7
Ethylènes.....	31	39

Comme on le voit, c'est précisément le goudron préparé à basse température en vue de l'extraction de la paraffine qui contient le plus d'hydrocarbures aromatiques. — L'auteur déduit de cette considération que la température de la distillation exerce une influence à peu près nulle sur la composition d'un goudron, que cette composition dépend entièrement de la matière première employée pour la distillation. — Les lignites sont en effet d'origine purement végétale, tandis que les schistes bitumineux d'Ecosse sont des restes fossiles d'une faune marine disparue. — Dans la distillation des schistes bitumineux d'Ecosse, il se forme beaucoup d'ammoniaque, de bases pyridiques, de nitriles gras, ce qui rappelle à beaucoup de points de vue la distillation des os. — On sait, en effet, que l'huile d'os (huile animale de Dippel) contient peu d'hydrocarbures aromatiques. L'auteur étudie ensuite une huile de schiste écossaise. La détermination des *paraffines* est effectuée en traitant 25 gr. d'hydrocarbure par 100 gr. d' HAzO^3 concentré et froid. La partie non dissoute constitue les *paraffines* qui forment 42 0/0 et répondent à la formule $\text{C}^{20}\text{H}^{20}$. — Les *naph-tènes* sont dosés par différence en détruisant, au moyen d'acide sulfurique étendu, puis concentré et enfin fumant, toutes les matières organiques, sauf les *paraffines* et les *naph-tènes*. — Les *dérivés éthyléniques* ont été dosés par titration au brome.

G. F. JAUBERT.

Recherches sur les dégras; M. TORTELLI (*Ann. d. Lab. delle Gabelle di Roma*, t. 3, p. 184; mai 97). — L'auteur distingue les dégras naturels provenant des débris de poissons (morues, sardines, etc.), et qui servent dans l'industrie de la peausserie (chamoiserie), et les dégras artificiels qui ne sont que des mélanges d'huile minérale avec de l'huile de poisson. Les dégras naturels ont $d=1$;

les dégras artificiels $d = 0,95$. Les dégras naturels contiennent $1/3$ H_2O , tandis que les produits artificiels ne contiennent jamais plus d'un cinquième H_2O . — Les dégras naturels laissent 2 0/0 de cendres, formées surtout par des sulfates alcalins; les dégras artificiels ne laissent pour ainsi dire pas de cendres. — En traitant les dégras naturels par de l'éther de pétrole, il reste environ 5-6 0/0 de substance insoluble, tandis qu'avec les dégras artificiels tout se dissout sauf 0,3 0/0,

G. F. JAUBERT.

Sur l'huile d'olives de la Puglia; F. CANZONERI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 1; 18.8.97). — L'huile d'olives de la Puglia possède souvent un arrière-goût amer et styptique analogue au goût de rance, mais qui disparaît avec le temps. L'auteur s'est donné pour tâche de rechercher la provenance de ce goût et d'y remédier. Il a isolé dans l'huile de Puglia du *camphène* qui probablement donne à cette huile son odeur de rance, puis une substance à odeur aromatique, probablement de l'*eugénol*. — L'eugénol a déjà été décelé par Sobrero dans les produits de la distillation de l'olivile (gomme-résine d'olivier). — L'auteur attribue à la présence d'eugénol le goût styptique de l'huile de Puglia. — Le goût amer proviendrait de la catéchine (pyrocatéchine), de l'ac. gallique et du tannin d'une nouvelle substance que l'auteur a isolée, qui se colore en rouge avec AzH_3 et en violet avec $Fe^{2+}Cl_6$. — Presque toutes les huiles examinées donnent la réaction de Baudoin avec le furfurol et HCl , caractéristique pour l'huile de sésame. — L'auteur s'est assuré que cette réaction n'a aucune valeur pour de l'huile de sésame de fabrication ancienne.

G. F. JAUBERT.

L'huile de Mocaya du Paraguay; G. de NEGRI et G. FABRICE (*Giorn. Farm.*, 1897, n° 12). — Les auteurs ont retiré des fruits du mocaya (*scrocoua scléroraspa* Mart., ou *cocos scléroraspa*) une huile analogue à l'huile de palme et de coco. Cette graisse végétale est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'éther de pétrole, etc. Voici les constantes que les auteurs attribuent à ce nouveau produit : F., 24-29°; F. pour les acides gras, 23-25°. — Chiffre de saponification, 240,65; acidité, 4,5; saponification des ac. gras, 254; saponification des ac. non volatils, 244,80.

G. F. JAUBERT.

Sur le dosage des groupes alcoylés liés à l'azote; J. HERZIG et H. MEYER (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 379-393; 30.8.97). — Les auteurs ont appliqué à l'étude de divers alcaloïdes la méthode de

dosage des groupes alcoylés imaginée par l'un d'eux. Ils ont vérifié sur des composés dont on connaissait le nombre de ces groupes, la précision de leur méthode, et l'ont ensuite appliquée à des corps moins bien connus.

La *béhérine* $C^{18}H^{21}Az(O)^3$ contient un groupe $AzCH^3$ et un groupe OCH^3 .

La *corydaline* contient 4 groupements OCH^3 , ce qui conduit à leur donner comme formule $C^{18}H^{13}AzH^2(OCH^3)^4$, tandis que la *bulbocapnine* serait $C^{18}H^{13}Az(OH)^3(OCH^3)$.

La *scopolamine* $C^{17}H^{21}AzO^4 + H^2O$ contient un groupement $AzCH^3$; la *chélidonine* $C^{20}H^{19}AzO^5 + H^2O$ également.

L'*iodométhylate de morphothébaïne* contient un groupe OCH^3 et deux $AzCH^3$.

L'*éserine* a donné des chiffres intermédiaires entre 1 et 2 $AzCH^3$.

La *stachydrine* contient deux $AzCH^3$.

L. BOUVEAULT.

Détermination de l'acidité des huiles; F. BRACEI (*Staz. sperim. agric. ital.*, t. 30, p. 569; 13.10.97). — L'auteur a trouvé que le tournesol est beaucoup plus sensible pour déterminer l'acidité des huiles, en ce sens qu'il montre avec beaucoup plus de précision que la phthaléine du phénol le moment exact où la liqueur devient alcaline.

G. F. JAUBERT.

Sur une nouvelle méthode de détermination des matières grasses dans les substances animales; Elly BOGDANOW (*Pflüger's Archiv*, t. 68, p. 431). — L'auteur de cette note a observé un fait curieux pouvant conduire à des applications analytiques. Si, après avoir épuisé de la viande par l'éther, on traite cette viande par l'alcool bouillant, on dissout dans ce dernier liquide une très grande proportion de substances solubles dans l'éther, mais que l'éther eût été impuissant à extraire, en aussi grande proportion, alors même que le traitement par l'éther eût été très prolongé. C'est ainsi que 100 gr. de viande de cheval pesée, à l'état sec, ont abandonné à l'éther 6^{gr},65 de produits solubles après une extraction de cinq jours. Ce même poids de la même viande, épuisé par l'éther pendant cinq jours, puis traité par l'alcool à 90 0/0 bouillant a fourni 11^{gr},486 de substances solubles dans l'éther. Ce fait permettra, sans doute, de substituer à la méthode par digestion de Dormeyer, une méthode plus simple, pour l'extraction des matières grasses contenues dans les tissus animaux.

M. ARTHUS.

Nouvelle méthode de dosage volumétrique de l'acide urique; F.-W. TUNNICLIFFE et Otto ROSENHEIM (*Ctrbl. f. Physiol.*, t. 11, p. 434). — La méthode est basée sur l'existence d'une combinaison de l'acide urique et de la pipéridine, soluble dans l'eau. L'urate de pipéridine a une réaction neutre; la pipéridine a une réaction alcaline; il suffira donc d'examiner la réaction de la liqueur en expérience au moyen d'un indicateur convenable pour connaître la fin de la réaction.

1° Préparation de la solution de pipéridine. — On emploie une solution 1/20 normale: 1 cc. d'une telle solution contient 0^{gr},00425 de pipéridine et correspond à 0^{gr},0084 acide urique. Pratiquement, on dissout environ 4^{gr},2 de pipéridine dans un litre d'eau; et on en fait la titration exacte au moyen d'une solution 1/20 normale d'acide chlorhydrique en présence de phénolphthaléine;

2° Titration au moyen de l'acide urique pur. — Il convient d'opérer à la température d'ébullition pour activer la combinaison de l'acide urique et de la pipéridine, et pour assurer bien complètement la dissolution du composé. En opérant ainsi, on a constaté que pour 0,1 gramme d'acide urique l'erreur possible n'est pas supérieure à 0,17 milligrammes;

3° Titration de l'acide urique dans l'urine. — Il faut d'abord extraire l'acide urique de l'urine; on peut employer à cet effet soit la méthode Ludwig-Salkowski, soit mieux la méthode d'Hopkins (précipitation à l'état d'urate d'ammoniaque, et décomposition par HCl). L'acide urique ainsi précipité sous forme cristalline est jeté sur un filtre, débarrassé par lavage à l'eau (15 à 20 cc. suffisent) de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le liquide du lavage ne réagisse plus sur le papier congo. L'acide urique est alors introduit dans un petit ballon avec 20 à 30 cc. d'eau chaude, et la titration effectuée à chaud en présence de phénolphthaléine comme réactif indicateur.

M. ARTHUS.

Action du ferricyanure de potassium sur le glucose et son application au dosage volumétrique de ce dernier; N. TARUGI et G. NICCHIOTTI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 131; 31.8.97). — Les auteurs ont étudié l'action du ferricyanure de potassium sur le glucose en sol. alcaline et à chaud (ébullition). La réaction n'a pas lieu de la même façon si la concentration des solutions varie. Ainsi avec des solutions normales, la réaction a lieu suivant l'équation:



Il se produit donc, comme produits ultimes d'oxydation, CO^2 et de l'ac. acétique. — Si l'on dilue au dixième ces solutions normales, on obtient alors, suivant la quantité de KOH employée, un mélange d'ac. gluconique et acétique ou d'ac. gluconique, acétique et carbonique. — Si l'on emploie enfin des sol. normales diluées au quarantième, il ne se forme plus que de l'ac. gluconique, sans traces de CO^2 et d'ac. acétique.

Les auteurs basent sur ces réactions une nouvelle méthode de dosage volumétrique.

Dosage du ferricyanure de potassium. — 1° On mélange 2 cc. d'une sol. normale de glucose avec 17 cc. de KOH normale. Porter à l'ébullition et ajouter la sol. normale de FeK^3Cy^6 jusqu'à coloration. — La quantité de FeK^3Cy^6 correspond à 3^{gr},29 ;

2° On fait la même opération avec 4 cc. de sol. 1/10 normale de glucose et 21 cc. de KOH 1/10 normale. — La quantité de FeK^3Cy^6 correspond à 0^{gr},329 ;

3° On fait la même opération avec 5 cc. d'une sol. de glucose 1/40 normal et 19 cc. de KOH 1/40 normale. La quantité de FeK^3Cy^6 employée correspond à 0^{gr},0812.

Détermination du glucose. — 1° On mélange 10 cc. d'une sol. de ferricyanure de K et 17 cc. de KOH normale, on porte à l'ébullition, puis on ajoute du glucose jusqu'à décoloration. La quantité de glucose employé correspond à 0^{gr},36 ;

2° On fait la même opération avec 10 cc. de ferricyanure au 1/10 normal et 21 cc. de KOH au 1/10 normale. La quantité de glucose employé est de 0^{gr},725 ;

3° La même opération avec 10 cc. de ferricyanure au 1/40 normal et 19 cc. de KOH au 1/40 normale. La quantité de glucose employé correspond à 0^{gr},0225.

Détermination de la potasse caustique. — 1° 0^{gr},952 de KOH ont nécessité 10 cc. de ferricyanure normal et 2 cc. de glucose (sol. normale) ;

2° 0^{gr},1176 de KOH ont nécessité 10 cc. de ferricyanure au 1/10 normal et 10 cc. de glucose 1/10 normal ;

3° 0^{gr},0266 de KOH ont nécessité 10 cc. de ferricyanure au 1/40 normal et 10 cc. de glucose au 1/40 normal. Comme on le voit, les résultats donnés par cette méthode sont concordants.

G. F. JAUBERT.

Détermination qualitative et quantitative du saccharose dans le vin ; Arthur BORNTAEGER (*Staz. sperim. agric. ital.*, t. 30, p. 558 ; 13.10.97). — On se base sur le fait suivant pour dé-

terminer le saccharose dans le vin : ce dernier, sous l'action des acides (HCl), prend des propriétés réductrices et son pouvoir rotatoire passe de droite à gauche. — L'auteur engage à ne pas se servir d'acide trop concentré qui pourrait détruire le sucre gauche formé; HCl au dixième ($D = 1,1$) donne les meilleurs résultats. — Si l'on veut déterminer optiquement la teneur en saccharose, il faut faire l'inversion à 65-70° et maintenir cette température pendant 20 minutes, mais si l'on veut déterminer le saccharose par une titration avec la liqueur de Fehling, on peut faire l'inversion à la température ordinaire.

G. F. JAUBERT.

Analyse de quelques vins d'origine grecque; R. MORESCHINI (*Ann. d. Lab. delle Gabelle di Roma*, t. 3, p. 178; mai 1897). — Analyse de vins de table et de coupages.

G. F. JAUBERT.

Fermentation de moûts de vin avec des ferments étrangers au raisin; Amedeo BERLESE (*Staz. sperim. agric. ital.*, t. 30, p. 513; 13.10.97). — L'auteur a isolé divers ferments en raclant les échelas soutenant les ceps et en soumettant à des lavages la terre et les racines des ceps de vigne, ces ferments engendrent tous la fermentation alcoolique avec une grande activité. L'auteur en déduit que pour la préparation des vins avec les moûts stérilisés, on pourra trouver, en dehors du moût même, les ferments nécessaires.

G. F. JAUBERT.

Sur la fermentation du sucre au moyen des ferments sélectionnés; Arthur BORNTAEGER (*Staz. sperim. agric. ital.*, t. 30, p. 537; 13.10.97). — L'auteur a pris différents moûts de vin et les a fait fermenter tout en étudiant à chaque instant le pouvoir rotatoire et la quantité de sucre transformée. Il ressort de cette étude que le pouvoir rotatoire gauche de la solution augmente au commencement de la fermentation, tandis que le pouvoir réducteur de la solution diminue. Plus tard, le pouvoir rotatoire retourne en arrière et revient à son point de départ, mais même vers la fin de la fermentation il reste toujours lévogyre. — Ceci prouve que dans la fermentation du sucre ayant subi l'inversion, le dextrose est plus vite détruite que le lévulose.

G. F. JAUBERT.

Analyse des vins de Cagliari; Luigi BROTZU (*Staz. Sperim. agric. ital.*, t. 30, p. 576; 13.10.97). — Moyenne 0 0 des analyses obtenues : alcool, 11,4; acidité, 4,5; extrait, 24,4. —

G. F. JAUBERT.

Sur les phénomènes de fermentation; A. STAVENHAGEN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2963; 13.12.97). — Article de polémique.

E. E. BLAISE.

Sur la « zymase »; R. NEUMEISTER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2963; 13.12.97). — Critique du travail de Buchner sur la fermentation sans cellules. — Buchner attribue l'activité du suc de levure à une enzyme : la « zymase ». L'auteur fait observer que les propriétés de la « zymase » (destruction par action de l'air et par une tempér. de 22°) l'éloignent des enzymes. Il pense que l'activité du suc est due non à un corps particulier mais aux matières protéiques qui, même après leur extraction de la cellule vivante, persistent dans l'accomplissement de leurs fonctions normales. On sait que le suc musculaire, préparé comme le suc de levure, devient acide par un phénomène comparable et qu'on y trouve alors de l'acide lactique qui n'y préexistait pas.

Buchner admet que, si le suc de levure perd rapidement son activité, cela tient à la destruction de la « zymase » par les ferments protéohydrolytiques qui ont passé avec elle au travers du filtre. Or l'auteur a constaté que le suc de levure n'a aucune propriété digestive. — Enfin Buchner explique l'inactivité du suc obtenu avec une levure ancienne en admettant que, dans cette levure, la « zymase » a été détruite par les ferments protéohydrolytiques. Admettre qu'une enzyme puisse en détruire une autre lorsque toutes deux sont renfermées dans une seule et même cellule lui semble en contradiction avec les données physiologiques.

E. E. BLAISE.

Fermentation sans cellules de levure; M. von MANASSEIN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3061; 13.12.97). — Réclamation de priorité.

E. E. BLAISE.

Analyses de savons; R. MORESCHINI (*Ann. d. Lab. delle Gabelle di Roma*, t. 3, p. 107; mai 1897). — L'auteur donne les analyses de différentes sortes de savons, dans lesquels il a dosé : les acides gras, les acides gras volatils, l'acidité totale, l'indice d'iode. Dans les savons contenant des savons de résine, il est nécessaire d'éliminer ces derniers par la méthode de Gladding ou de Twitchell avant de déterminer l'iode.

G. F. JAUBERT.

Combustion des substances organiques par la voie humide; I. K. PHELPS (*Am. J. of. sc.*, t. 4, p. 372-382; 1.11.97). — L'auteur a reconnu que l'on pouvait très simplement doser le carbone

de la plupart des matières organiques *non volatiles* en les oxydant par voie humide au moyen de MnO^4K ou $Cr^2O^7K^2$ en présence de SO^4H^2 , et dosant volumétriquement CO^2 formé par une méthode iodométrique antérieurement indiquée (*Am. J. of. sc.*, t. 2, p. 70).

LE CHATELIER.

Simplification de l'analyse organique élémentaire; M. DENNSTED (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1590-1597; 12.7.97). — L'auteur préconise une méthode dans laquelle on peut doser simultanément le C, H, S et les halogènes. La substance est brûlée dans un courant d'oxygène en présence de mousse de platine. L'H et C sont dosés comme d'habitude. Un poids connu de PbO^2 retient une partie de Az sous la forme de AzO^2 et du S sous la forme de SO^2 . On extrait l'azotate de plomb formé p. de l'alc. à 33 0/0; en retranchant du poids total de PbO^2 celui qui correspond à l'azotate, on obtient le poids de soufre transformé en SO^2 . Des nacelles en argent, renfermant de l'argent mol. et pesées, retiennent les halogènes ainsi que le reste du soufre, converti en H^2SO^4 . On enlève $AgCl$ et Ag^2SO^4 par $KCAz$; on décompose par HCl , et après avoir séparé $AgCl$ par filtration, on ppte H^2SO^4 par $BaCl^2$. L'auteur insiste sur la rapidité et l'économie du procédé. — P. TH. MULLER.

La source bromiodurée de Salsomaggiore; Giuseppe CAVEZZALI (*Boll. Chim. Farm.*, t. 33, p. 577; 1.10.97). — 1 litre d'eau de Salsomaggiore contient : chlorures, 150^{gr}, 2344; chlore, 91^{gr}, 8032; bromures, 0^{gr}, 2093; brome, 0^{gr}, 1820; iodures, 0^{gr}, 0686; iode, 0^{gr}, 0627.

1 litre d'eau-mère de la même source contient :

Chlorures, 305^{gr}, 670; chlore, 202^{gr}, 079; bromures, 6^{gr}, 090; brome, 5^{gr}, 300; iodures, 3^{gr}, 850; iode, 3^{gr}, 520. — G. F. JAUBERT.

Recherches sur le pouvoir absorbant des litières pour le carbonate d'ammoniaque; Napoleone PASSERINI (*Staz. sperim. agric. ital.*, t. 30, p. 597-612). — Le fumier d'écurie perd souvent une grande partie de son azote sous forme de carbonate d'ammoniaque, qui se forme par la fermentation des excréments. — Cette perte d'azote est préjudiciable à un double point de vue : pour la santé des animaux d'abord, ensuite pour la valeur fertilisante de l'engrais. — On empêche souvent la fermentation en mélangeant à la litière du sulfate de chaux, du sulfate de fer, etc., qui ont pour but de fixer AzH^3 , mais qui ont un effet désastreux sur les sabots des bestiaux. — L'auteur a étudié le pouvoir absorbant pour le

carbonate d'ammoniaque de différentes sortes de litières comme la tourbe, les feuilles sèches, la mousse de bois, les feuilles de tabac, les feuilles de fougères, les algues, la paille de légumineuses (tiges séchées), etc. L'auteur a encore étudié le pouvoir absorbant de la paille de maïs.

G. F. JAUBERT.

Relations entre les propriétés antiseptiques de la fumée de bois et sa teneur en aldéhydes gras; G. PASQUALIS [*Atti. d. Istit. Venet.* (7), t. 8, p. 713; 22.5.97). — L'auteur a étudié sur des bactéries les propriétés antiseptiques de la fumée de bois et montre que son action bactéricide ne provient pas seulement de sa teneur en phénols aromatiques (créosote), mais surtout de sa teneur en aldéhydes gras comme le formaldéhyde (formol), l'acétaldéhyde, le furfurol et le diméthylacétal. — L'auteur montre, au moyen de la réaction de Hehner, que le formol se trouve en grande quantité dans la fumée de bois; au moyen de la réaction de Schiff, il prouve que 100 gr. de bois de diverses sortes donnent par combustion une fumée tenant en suspension 0,5 gr. d'aldéhyde formique. — L'auteur propose de remplacer le vieux moyen, qui consiste à *fumer* les objets (viande, etc.) pour les conserver, par un vaporisage à l'aldéhyde formique à 0,5 0/0. — L'auteur montre en outre que l'aldéhyde acétique et le diméthylacétal possèdent les mêmes propriétés antiseptiques.

G. F. JAUBERT.

Oxydabilité de l'acide oxalique dans l'organisme des mammifères et des oiseaux; H. L. GIUNTI (*Ann. Chim. Farm.*, t. 26, p. 433; 15.10.97). — L'auteur administre à un homme, à un chien et à un coq de l'acide oxalique ou de l'oxalate de soude, et montre que chez les mammifères il y a oxydation, mais pas chez les oiseaux.

G. F. JAUBERT.

Appareil de laboratoire pour la préparation du gaz d'éclairage au moyen des huiles légères de pétrole; Pietro BARTOLOTTI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 335; 31.10.97). — L'appareil se compose d'un carburateur où de l'air se charge de vapeurs combustibles et d'un gazomètre pour recueillir ce gaz. — Voir le mémoire original et les dessins l'accompagnant.

G. F. JAUBERT.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur quatre nouvelles méthodes de mesure des gaz; **Otto BLEIER** (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2753; 13.12.97). — L'auteur expose : 1° Une nouvelle méthode de mesure du volume réduit d'un gaz; 2° Une modification de la méthode de compensation de Pettersson; 3° La détermination d'un volume gazeux par la mesure de la pression; 4° La manière de construire des tubes à mesurer les gaz avec capacité variable. Voir les détails et figures au mémoire original.

A. GUNTZ.

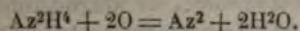
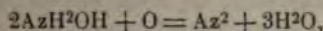
Détermination des sels de sous-oxyde de mercure; **L. VANINO** et **F. TREUBERT** (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2808; 13.12.97). — On chauffe au bain-marie un sel mercurique avec PO^2H^3 et H^2O^2 et on acidule par HCl ; Hg^2Cl^2 se rassemble pur au bout de quelques minutes sous une forme facile à peser.

A. GUNTZ.

Nouvelle méthode pour la mesure du volume absolu des gaz (mesure du volume gazeux réduit); **Otto BLEIER** (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3123; 10.1.98). — Cet appareil ingénieux, perfectionnement de l'appareil de Lunge, permet de mesurer immédiatement le volume réduit de Az dans les analyses organiques.

A. GUNTZ.

Sur la détermination gravimétrique et volumétrique de l'hydroxylamine et de l'hydrazine; **K. A. HOFMANN** et **F. KUSPERT** (*D. ch. G.*, t. 38, p. 64-67; 24.1.98). — Les auteurs dosent l'hydroxylamine et l'hydrazine en oxydant ces corps par une sol. diluée de sulfate de vanadyle, mesurant l'azote dégagé, et titrant le sulfate de vanadium formé par KMnO^4



L'azote se dégage totalement à 60° en quelques minutes. La solution de sel de vanadyle s'obtient en dissolvant la métavanadate d'ammonium VdO^3 . AzH^4 dans SO^4H^2 concentré et diluant ensuite. La substance à analyser est dissoute dans SO^4H^2 dilué et additionnée de solution vanadique jusqu'à coloration verte, puis on

chauffe à 60° en mesurant l'Az et on titre par KMnO_4 en diluant. La fin de la réaction est annoncée par le virage du jaune pâle en rose. Les résultats sont satisfaisants.

P. FREUNDLER.

Sur la réduction de l'acide carbonique à température ordinaire (action du magnésium) (II); Ad. LIEBEN (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 582-588; 7.10.97). — On sait bien que l'action des différents agents réducteurs n'est pas identique. Mais cette différence d'action tient-elle à la nature de la réaction, qui fait naître l'hydrogène, ou à la différence des conditions (réaction acide, neutre, alcaline du milieu, température, etc.), dans lesquelles la réduction s'accomplit?

Les nombreuses expériences précédemment décrites (*Mon. f. Ch.*, t. 16, p. 211) sur la réduction de l'acide carbonique n'ont pas démontré une différence d'action de l'hydrogène naissant produit par diverses réactions. Il semblait que la réduction a toujours lieu lorsqu'au sein d'une solution aqueuse l'hydrogène naissant rencontre l'acide carbonique en excès en présence de sodium (potassium, baryum) ou d'hydrate ou de carbonate, c'est-à-dire lorsqu'il rencontre du bicarbonate en voie de formation. La lumière ne joue aucun rôle dans ces réductions, dont le seul produit est l'acide formique.

Or, de nouvelles expériences ont prouvé que l'hydrogène naissant produit au moyen du magnésium n'est pas capable de réduire l'acide carbonique, même lorsqu'on le fait agir dans les conditions qu'on vient de citer, reconnues les plus favorables et dans lesquelles l'amalgame d'aluminium aurait infailliblement donné de l'acide formique.

On a fait agir du magnésium platiné sur une solution de phosphate disodique et de carbonate ammonique, traversée par un courant d'acide carbonique. L'action est lente. Il se forme un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien et de carbonate de magnésium tandis que du bicarbonate sodique se forme au sein de la solution.

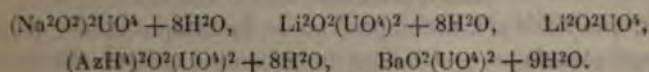
Dans une autre expérience, le magnésium platiné agissait sur une solution de sulfate de potassium, dans laquelle tombait goutte à goutte une solution d'hydrate barytique, tandis qu'un courant d'acide carbonique passait à travers. Il se formait un précipité abondant de sulfate barytique et l'on trouvait dans la solution, saturée d'acide carbonique, du carbonate de magnésie et une quantité considérable de carbonate de potasse.

Dans l'une et l'autre de ces deux expériences, l'hydrogène naissant se trouvait en présence de bicarbonate alcalin en voie de formation et cependant il ne s'est produit que des traces d'acide formique.

On doit en conclure que le pouvoir réducteur de l'hydrogène naissant dépend en grande partie de la réaction chimique qui le produit et que l'hydrogène produit par le magnésium ne peut pas réduire l'acide carbonique, tandis que dans des conditions aussi semblables que possible l'acide carbonique est réduit par l'hydrogène produit au moyen de l'amalgame de sodium, de potassium, de baryum ou d'aluminium.

AD. LIEBEN.

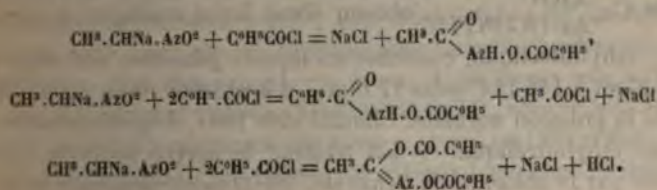
Sur l'acide hyperuranique et ses sels; P. MELIKOFF et L. PISSARJEWSKY (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2902; 13.12.97). — D'après les auteurs, la constitution de l'acide et de ses sels répondrait à la formule de Mendelejeff UO^4 et $(R^2O^2)^2UO^4$. Ils s'appuient sur ce que : 1° par l'action de $Al(OH)^3$, les sels sont décomposés en peroxydes et en UO^4 ; 2° CO^2 les transforme en H^2O^2 , bicarbonates et UO^4 . Ils ont préparé les sels suivants :



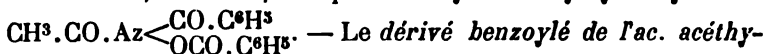
A. GUNTZ.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les sels des carbures nitrés et sur quelques dérivés de l'hydroxylamine; Lander W. JONES (*Am. chem. Journ.*, t. 28., p. 1-51; 27.1.98). — Action des chlorures d'acides sur le nitrométhane et le nitroéthane sodé. L'action du chlorure de benzoyle sur le nitro-éthane sodé en solution étherée froide, donne naissance aux dérivés benzoylés de l'ac. acéthydroxamique, de l'ac. benzhydroxamique et de l'ac. benzoylacéthydroxamique :



Il se forme, en outre, un peu d'*acétyldibenzoylhydroxylamine*



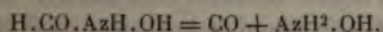
droxamique crist. tantôt en lamelles f. à 99°, tantôt en prismes clinorhombiques f. à 70°, sol. dans les dissolvants organiques, sauf la ligroïne et le benzène, peu sol. dans H²O. Les alcalis et H²O bouillante le dédoublent en ac. benzoïque et ac. acéthydroxamique. Le sel de Na est crist. blanc, sol. dans H²O. — Le dérivé benzoylé de l'ac. benzhydroxamique, ou ac. dibenzhydroxamique, crist. en aiguilles f. à 159°, sol. dans les alcalis. — La *dibenzoylacéthylhydroxylamine* constitue un liquide visqueux non distillable, que les alcalis et les ac. minéraux décomposent complètement en ac. benzoïque et acétique et en hydroxylamine. — On peut l'obtenir crist. en faisant agir le chlorure de benzoyle sur le dérivé sodé de l'ac. benzoylacéthhydroxamique en sol. étherée. Lamelles f. à 69°, sol. dans les dissolvants organiques, ins. dans H²O et les alcalis. KOH alc. la transforme en ac. dibenzhydroxamique. — Dans cette dernière réaction, il se forme également de l'ac. *dibenzoylacéthdroximique* $\text{CH}^3.\text{C} \begin{array}{l} \text{O}.\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{Az}.\text{O}.\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$, sous la forme d'un liquide in-

crist. que KOH alc. décompose en ac. benzoïque et ac. benzoylacéthhydroxamique. — L'action du chlorure d'acétyle sur le dérivé potassique de l'ac. dibenzhydroxamique, en présence d'éther, donne naissance à 2 produits : à l'*α-benzoyl-β-acétylbenzoylhydroxylamine* f. à 69°, et à l'éther benzoïque de l'ac. *acétylbenzhydroximique* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C} \begin{array}{l} \text{OCOCH}^3 \\ \text{Az}.\text{OCOC}^6\text{H}^5 \end{array}$, aiguilles f. à 85°, sol. dans

les dissolvants organiques, sauf la ligroïne froide, ins. dans H²O. — L'action de l'éther chlorocarbonique sur le dérivé sodé du nitréthane donne naissance à un produit huileux incrist., neutre, sol. dans les alcalis avec décomposition et qui distille vers 200-230° en perdant CO². — Le composé $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{AzH}.\text{O}.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, obtenu en traitant par KOH un mélange d'ac. acéthhydroxamique et d'éther chlorocarbonique, crist. en aiguilles f. à 72°, sol. dans H²O et les dissolvants organiques, sauf la ligroïne. Il bout en se décomposant vers 180-220°; les alcalis l'attaquent instantanément. — L'éther

$\text{CH}^3.\text{C} \begin{array}{l} \text{AzO}^2 \\ \text{Az}.\text{OCO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$, obtenu d'une façon analogue à partir de l'ac. éthylnitrolrique, constitue un liquide jaunâtre, sol. dans H²O, bouillant à 143-144° sous 17 mm., et à 210-215° en se décomposant, sous la pression normale. Chauffé avec H²O, il se dédouble en CO² et ac. éthylnitrolrique. — En traitant le dérivé sodé du nitrométhane par le chlorure de benzoyle, on obtient principalement une

huile neutre, non volatile, que HCl et les alcalis dédoublent en hydroxylamine, ac. benzoïque et ac. formique. Avec KOH alc., on obtient de l'ac. benzoïque et de l'ac. formhydroxamique — L'ac. formhydroxamique H.CO.AzH.OH s'obtient en traitant une sol. de chlorhydrate d'hydroxylamine (30 gr.) dans l'alc. méthylique bouillant par Na (10 gr.) et ajoutant à la liqueur filtrée de NaCl et refroidie à 0°, 31 gr. de formiate d'éthyle. Par évaporation, l'ac. formhydroxamique se dépose; on le fait crist. dans l'acétate d'éthyle tiède. Lamelles brillantes f. à 82°, sol. dans H^2O , l'alc. et l'acétone. Chauffé $> 78^\circ$, il se décompose suivant l'équation :



Le *dérivé sodé* obtenu au moyen de l'éthylate de Na est une poudre blanche, explosive, hygroscopique, sol. dans H^2O et l'alc., ins. dans l'éther. Le *sel de cuivre* est vert foncé, celui de *Pb* est blanc, crist., celui de *Hg* est jaune, tous trois explosifs. En traitant le *dérivé sodé* en sol. aq. par $\text{C}^6\text{H}^5\text{COCl}$, on obtient : 1° un *dérivé benzoylé* $\text{H.CO.AzH.OCOC}^6\text{H}^5$, crist. en prismes blancs f. à 77°, 5, sol. dans les dissolvants organiques sauf la ligroïne, peu sol. dans H^2O ; 2° l'*éther benzoïque de l'ac. benzoylformhydroximique* $\text{CH} \leq \text{OCOC}^6\text{H}^5$, crist. en aiguilles f. à 111°, sol. dans les dissolvants organiques, ins. dans H^2O et les alcalis qui le décomposent à chaud. — En traitant une sol. aq. du nitrométhane sodé par HgCl^2 , on obtient un ppté blanc jaunâtre, sol. dans CAzK , et que HCl décompose en donnant de l'ac. fulminique. Ce sel répond vraisemblablement à la formule $[\text{H.C} \leq \text{OHg.OH}]^2\text{Hg}$.

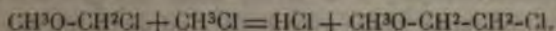
II. *Acide carbéthoxy-hydroxamique (oxy-uréthane) et ses dérivés.* — L'ac. carbéthoxy-hydroxamique $\text{C}^2\text{H}^5\text{O.C} \leq \text{O}$
 AzH.OH s'obtient en traitant un mélange de chlorhydrate d'hydroxylamine et de K^2CO^3 par l'éther chlorocarbonique en présence d' H^2O et d'éther. — Le *dérivé sodé* constitue une poudre crist. blanche sol. dans H^2O , qui détone à 110°. L'*éther méthylique* $\text{C}^2\text{H}^5\text{O.CO.AzHOCH}^3$, obtenu au moyen du *dérivé sodé* et de CH^3I à froid, constitue un liquide incolore bouillant à 188°, sol. dans H^2O , l'alc. et l'éther. HCl concentré sous pression le décompose en méthylhydroxylamine et CO^2 . En même temps que cet éther, il se forme une certaine quantité du composé $\text{C}^2\text{H}^5\text{O.CO.Az}(\text{CH}^3)\text{OCH}^3$, liquide bouillant à 150-155°, que HCl concentré dédouble à chaud en CO^2 et *diméthylhydroxylamine* $\text{AzH.CH}^3\text{-OCH}^3$. Le *chlorhydrate* crist. en lamelles

f. à 116° , sol. dans CHCl_3 , ins. dans l'éther. Le *chloroplatinate* est en prismes orangés f. avec décomposition à 180° , sol. dans l'alc.^s ins. dans l'éther. — La *diméthylhydroxylamine* bout à $42^{\circ},6$; liquide d'odeur désagréable, non réducteur. — L'action de $\text{C}^2\text{H}_5\text{I}$ sur l'ac. carbéthoxy-hydroxamique en présence de KOH alc., à 90° , donne naissance : 1° à l'*éther éthylique* $\text{C}^2\text{H}_5\text{O.CO.AzH.OCC}^2\text{H}_5$, liquide bouillant à $195-196^{\circ}$ ($\text{H} = 760$) et à $95-97^{\circ}$ ($\text{H} = 47 \text{ mm.}$), sol. dans H_2O , l'alc., l'éther et les alcalis. HCl concentré dédouble cet éther en donnant de l'éthylhydroxylamine. PCl_5 agit d'une façon analogue ; 2° à un *dérivé diéthylique* $\text{C}^2\text{H}_5\text{O.CO.Az}(\text{C}^2\text{H}_5)_2\text{OC}^2\text{H}_5$, sous la forme d'un liquide bouillant vers $160-180^{\circ}$, et qui donne de la diéthylhydroxylamine lorsqu'on le chauffe avec HCl. Le *chlorhydrate* crist. en aiguilles f. à 124° . — L'action du chlorure de benzyle sur l'ac. carbéthoxy-hydroxamique donne naissance à des produits analogues. — L'*éther* $\text{C}^2\text{H}_5\text{O.CO.AzHOCH}^2\text{C}^2\text{H}_5$ est un liquide visqueux, sol. dans l'éther, l'alc. et les alcalis, ins. dans H_2O . Eb. $171-172^{\circ}$ ($\text{H} = 11 \text{ mm.}$). Le *dérivé potassique* est crist., f. $> 260^{\circ}$ avec décomposition ; le *sel de Na* est très sol. dans l'alc. HCl concentré transforme cet éther en benzylhydroxylamine. — Le *dérivé benzoylé de l'ac. carbéthoxy-hydroxamique* $\text{C}^2\text{H}_5\text{O.CO.AzH.OCOC}^6\text{H}_5$, crist. en aiguilles f. à 39° , sol. dans les dissolvants organiques et les alcalis, ins. dans H_2O . Eb. $180-190^{\circ}$ ($\text{H} = 20 \text{ mm.}$). Le *dérivé sodé* est blanc, le *sel d'Ag* est jaune. En traitant le 1^{er} par $\text{C}^6\text{H}_5\text{COCl}$, en présence d'éther anhydre, on obtient un *dérivé dibenzoylé* $\text{C}^2\text{H}_5\text{OC} \begin{smallmatrix} \text{OCOC}^6\text{H}_5 \\ \text{AzOCOC}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, crist. en prismes f. à 73° , sol. dans les dissolvants organiques sauf la ligroïne.

P. FREUNDLER.

Action du zinc sur l'éther chlorométhylque ; M. FILETI et A. de GASPARI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 293 ; 31.10.97). — L'éther monochlorométhylque $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{Cl}$, de Friedel et Henry, n'est pas attaqué par une ébullition prolongée avec du chlorure de zinc. Le Zn seul, par contre, agit déjà à la température ordinaire d'une façon si énergique, que l'on est obligé de refroidir énergiquement si l'on veut pouvoir recueillir les produits de la réaction qui sont : ZnCl_2 , HCl, CH_3Cl , du méthylal et de l'éther méthylchloro-éthylique. — Le *chlorure de méthyle* a été absorbé par une sol. alcoolique de sulfhydrate de potasse et identifié sous forme de sel de Hg du mercaptan, le *méthylal* a été identifié par son point d'éb. et sa densité, on l'a purifié et débarrassé des dérivés chlorés en le mettant en contact un certain temps avec Na. —

L'éther chloré qui se forme dans cette réaction, a été caractérisé par les auteurs comme étant l'éther méthyl-2-chloroéthylrique encore inconnu, répondant à la formule $\text{CH}^3\text{O}-\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{Cl}$, il distille à 90-91°, c'est un liquide possédant l'odeur du chloroforme, plus lourd que l'eau et ne fumant pas à l'air, il est stable vis-à-vis de Na, Ag, ZnCl^2 à chaud, de même vis-à-vis de l'acétate de Na et de l'acétate d'Ag à 150°. De cette façon il se différencie nettement de ses autres isomères. — Les auteurs n'ont pas pu s'assurer si dans cette réaction il se forme de l'alc. méthylique. — Les auteurs pensent que leur nouvel éther a pris naissance dans les conditions suivantes :



G. F. JAUBERT.

Sur l'éther chlorométhyléthylrique; A. de GASPARI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 297; 31.10.97). — Favre a préparé l'éther chlorométhyléthylrique au moyen de l'aldéhyde formique de l'alcool et de HCl. L'auteur a renouvelé cette préparation pour comparer cette combin. avec l'éther méthyl-2-chloroéthylrique $\text{CH}^3\text{O}-\text{CH}^2-\text{CH}^2.\text{Cl}$. Il a trouvé que l'éther chlorométhyléthylrique bouillant à 79-80° se décompose facilement par l'action de la distillation ou de H^2O . — L'éther chlorométhyléthylrique réagit déjà à froid avec l'acétate de Na; si l'on fait cette réaction à 130°, il se forme l'acétate $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{OCH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^3$. — Liquide à odeur agréable, plus lourd que H^2O . Eb. 130-131°.

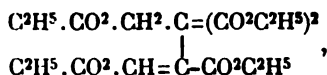
G.-F. JAUBERT.

Etude de quelques dérivés de l'acide béhénique; Giulio PI-LETI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 298; 31.10.97). — On traite l'ac. érucique avec 4,5 fois son poids de PI^3 . — Ac. α -bromobéhénique. Ce dérivé a été préparé en traitant à la temp. du B.-M., 5 gr. d'ac. béhénique, avec 0^{gr},3 de P et 8 gr. de Br jusqu'à disparition des vapeurs d'HBr. — L'ac. α -bromobéhénique se présente sous forme d'aiguilles F. 70°, crist. dans l'alcool. — L'éther éthylrique du dérivé bromé se prépare au moyen de l'alcool saturé de HCl. Crist. F. 49-51°. Si l'on chauffe l'ac. bromobéhénique avec KOH, il se forme de l'ac. α -oxybéhénique $\text{C}^{22}\text{H}^{44}\text{O}^3$, F. 96-97°. Si l'on se sert de KOH alcoolique, il se forme l'ac. α -éthoxybéhénique $\text{C}^{24}\text{H}^{46}\text{O}^3$, F. 60°. — L'auteur a préparé, d'après ce même procédé, l'acide cyanobéhénique.

G.-F. JAUBERT.

Sur quelques synthèses effectuées avec l'éther chlorofumarique; Walter BECKH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 47-51; 24.1.98). — En traitant une sol. d'éther éthényltricarbonique (48 gr.) dans

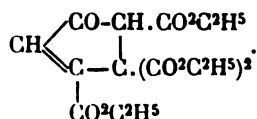
l'alc. abs. par C^3H^5ONa et de l'éther chlorofumarique (42 gr.), on obtient principalement l'éther *butylène-pentacarbonique*



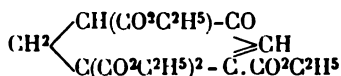
sous forme d'un liquide visqueux, ins. dans les ac., les alcalis et H^2O , sol. dans les diss. organiques. Eb. 229-231° (H = 13 mm.). En saponifiant cet éther par $Ba(OH)^2$, on obtient l'ac. *butylène-tétracarbonique*, f. à 175-176°, très sol. dans H^2O . Les sels d'Ag et de Pb constituent des pptés blancs. En même temps que l'éther butylène-pentacarbonique, il se forme aussi des produits huileux donnant une coloration rouge avec $FeCl^3$, qui ne distillent pas sans décomposition. L'action de C^3H^5ONa sur l'éther butylène-pentacarbonique à 120°, donne naissance à un produit analogue $C^{17}H^{22}O^9$.



L'auteur lui attribue la constitution :



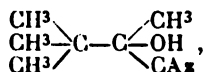
Liquide visqueux, sol. dans les alcalis et les acétates alcalins, qui ppte en blanc les sels de Ba et de Pb et qui fixe Br en sol. dans CS^2 . — L'éther *amylène-pentacarbonique* a été préparé en faisant agir l'éther chlorofumarique sur le carboxyglutarate d'éthyle en présence de C^3H^5ONa . C'est un liquide jaunâtre bouillant vers 240-250° (H. = 15 mm.), qui se condense sous l'influence de C^3H^5ONa à 120° en donnant un composé cyclique



qui est coloré en bleu indigo par $FeCl^3$.

P. FREUNDLER.

Sur quelques dérivés de la pinacoline; E. CARLINFANTI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, p. 387, II; 31.10.97). — Dans le but de préparer l'acide $(CH^3)^3 \equiv C-CH(CH^3)COOH$, l'auteur a cherché d'abord à obtenir la cyanhydrine de la pinacoline, répondant à la formule :



en faisant réagir HCl sur un mélange de pinacoline et de cyanure de K. — En distillant avec les vap. d'H²O le produit de la réaction (bien lavé et débarrassé des sels minéraux) et en le rectifiant, on remarque qu'à 120-121° il passe de la pinacoline non transformée, mélangée à des corps non saturés. — Le résidu dans le ballon se compose de la pinacoline cherchée que l'on purifie en pressant dans du papier à filtrer, F. 82-87°. — L'auteur a fait différentes analyses et déterminations de poids moléculaire qui établissent, d'une façon certaine la formule de la nouvelle substance. Cette dernière est décomposée par l'action de l'eau bouillante. — Tous les essais de saponification de la cyanhydrine, pour la transformer en acide, ont échoué; l'auteur a fait ses essais avec KOH, HCl, H²SO⁴, H²O², etc.; dans tous ces essais, la pinacoline est régénérée. — Elle a été identifiée au moyen de sa semicarbazone qui crist. dans H²O en donnant des crist. tab., F. 157°, solubles dans l'alcool et l'éther. — La semicarbazone de la pinacoline se prépare en faisant réagir en sol. alcoolique un mélange de pinacoline, de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de Na. La pinacoline réagit aussi facilement avec la phénylhydrazine et la parabromophénylhydrazine en donnant des dérivés qui se résinifient facilement.

G.-F. JAUBERT.

Sur l'action des halogènes sur les amines grasses et sur la préparation des perbromures et periodures correspondants; James F. NORRIS (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 51-61; 27.1.98). — L'auteur a préparé les periodures et perbromures de quelques amines secondaires et tertiaires répondant aux formules générales R²AzH.HX.X', R³Az.HX.X' et R²AzH.N², R³Az.N². — Le *bromure* (CH³)²AzH.HBr.Br s'obtient directement en traitant le bromhydrate de diméthylamine (10 gr.) par Br 8 gr.). Crist. en aiguilles jaunes, sol. dans l'alc. et CHCl³, ins. dans l'éther, f. à 93°. Chauffé avec H²O, il perd un atome de Br. — L'*iodure* (CH³)²AzH.HI.I² se prépare d'une façon analogue; aiguilles bleu foncé, f. à 97°, sol. dans l'alc. et l'éther, ins. dans CHCl³ et CS². — L'*iodure* (CH³)²AzH.HI.I, obtenu en mélangeant des sol. alc. d'I et de triméthylamine, est liquide. — Le *sol* (CH³)²AzH.HCl.I, préparé par l'action de I sur une sol. alc. de chlorhydrate de diméthylamine, crist. en aiguilles rouge foncé, f. à 106°, sol. dans H²O et les alcalis avec décomposition. Il fixe le chlore en donnant un *chloro-iodure*, (CH³)²AzH.HCl.ICl², crist. en aiguilles jaunes sol. dans l'alc. et l'éther. — Le *sol* (CH³)²AzH.HCl.Br, préparé par un procédé analogue, est sol.

dans CHCl_3 et ins. dans CS_2 . L'*iodure* $(\text{CH}_3)_3\text{AzH.HBrI}$ est crist. rouge foncé et f. à 99° . — L'*iodure* $(\text{CH}_3)_3\text{Az.HCl.I}$, obtenu par union directe de ICl et de la triméthylamine en sol. alc., crist. en aiguilles brunes f. à 84° . — Avec ICl_3 , on obtient un *chloro-iodure* $(\text{CH}_3)_3\text{Az.HCl.ICl}_3$, sous forme d'une poudre jaune f. à 168° . — Le *bromure* $(\text{CH}_3)_3\text{Az.HCl.Br}$, crist. en aiguilles jaunes, et l'*iodure* $(\text{CH}_3)_3\text{Az.HBr.I}$ en aiguilles brunâtres f. à 89° . — Cl réagit sur la triméthylamine en sol. étherée en donnant un produit blanc, très hygroscopique et très instable. — Le *bromure* $(\text{C}^2\text{H}_5)_3\text{AzH.HBr.Br}$, préparé directement en sol. étherée, crist. en aiguilles brunâtres; celui de la dipropylamine $(\text{C}^3\text{H}_7)_3\text{AzH.HBr.Br}$, est en crist. rougeâtres sol. dans l'alc., ins. dans l'éther; ceux de la diamylamine et de la tripropylamine sont liquides.

Les perbromures et periodures du 2^e type (voy. plus haut) perdent totalement leur brome et leur iode en présence de H_2O . Traités par SO^4H^2 concentré, ils ne donnent pas d'hydracide. Ceux du 1^{er} type ne perdent que la moitié du Br ou I qu'ils renferment et dégagent HBr ou HI au contact de SO^4H^2 . — L'auteur n'a pas pu reproduire le composé $(\text{CH}_3)_3\text{Az.ICl}$ obtenu par MM. Pictet et Krafft.

P. FREUNDLER.

Remarques sur les sels doubles des anilides avec le chlorure cuivreux et le bromure cuivreux; William J. COMSTOCK (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 77; 27.1.98). — L'auteur décrit un certain nombre de sels doubles d'anilides et de chlorure ou de bromure cuivreux. Le composé $(\text{C}^6\text{H}_5\text{AzH.COCH}_3)_2.\text{HCl.CuCl}$ s'obtient en dissolvant des quantités équimoléculaires d'acétanilide et de CuCl dans un mélange bouillant de 1 vol. d'ac. acétique crist., de 1 vol. HCl concentré et de 2 vol. H_2O . Il crist. par refroidissement en prismes blancs, sol. dans l'alc. et l'acétone, f. avec décomposition vers 170° . — Le sel $(\text{C}^6\text{H}_5\text{AzHCOCH}_3)_2.\text{HBr.CuBr}$, préparé d'une façon analogue, crist. en prismes incolores sol. dans l'alc. et l'acétone en présence d'une trace de HBr . Il fond en se décomposant vers 195° . — Le composé $(1.4\text{-C}^6\text{H}_4\text{Br.AzHCOCH}_3)_2.\text{HBr.CuBr}$ est crist. en prismes incolores sol. dans l'alc. — Le sel $(\text{p.ClH}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzH.CH}_3)_2.\text{HBr.2CuBr}$ se prépare en mélangeant une sol. de CuBr dans HBr dilué; prismes incolores sol. dans H_2O .

P. FREUNDLER.

Sur les dérivés acidylés des imino-éthers; H. L. WHEELER, P. T. WALDEN et H. F. METCALF (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 64-76; 27.1.98). — L'éther benzimino-méthylque $\text{C}^6\text{H}_5\text{C}=\text{AzH}\begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$ se

décompose peu à peu en donnant de la cyaphénine. Son *picrate* crist. en prismes jaunes, f. à 163°. Le *dérivé benzoylé* $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \swarrow AzCOC^6H^5 \\ \searrow OCH^3 \end{smallmatrix}$ est incrist. et bout à 210-212° sous 12 mm.

HCl le transforme en dibenzamide. L'*éther* $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \swarrow AzCO^2C^2H^5 \\ \searrow OCH^3 \end{smallmatrix}$ bout à 156° sous 14 mm.; il donne du benzoyluréthane lorsqu'on le traite par HCl. — Le *dérivé* $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \swarrow Az.CO.CO^2C^2H^5 \\ \searrow OCH^3 \end{smallmatrix}$ bout à

192° sous 14 mm.; il se décompose rapidement à l'air humide en oxaméthane et en benzoate d'éthyle. — Le *chloromercurate de l'éther benzimino-éthylque* $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \swarrow AzH.HgCl \\ \searrow Cl \\ \searrow OC^2H^5 \end{smallmatrix}$ est en aiguilles

blanches, sol. dans l'éther; le *dérivé acétylé* bout à 156° sous 17 mm.; traité par $C^6H^5CO.Cl$ à 120°, il fournit de la tribenzamide; le *dérivé propionylé* est liquide et bout à 162° sous 17 mm. HCl concentré le décompose en donnant de la *propionylbenzamide* $C^2H^5CO.AzHCOC^6H^5$; prismes f. à 98°, sol. dans l'alco. — Le *dérivé butyrylé* $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \swarrow Az.COC^3H^7 \\ \searrow OC^2H^5 \end{smallmatrix}$ bout à 167° sous 16 mm. Le

butyrylbenzamide crist. en prismes f. à 105°, sol. dans l'alco. — Le *dérivé benzoylé* $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \swarrow Az.CO.COC^6H^5 \\ \searrow OC^2H^5 \end{smallmatrix}$, obtenu facilement en chauffant la dibenzamide argentique avec une sol. étherée d'iodure d'éthyle, crist. en aiguilles f. à 65°. Il donne de la tribenzamide,

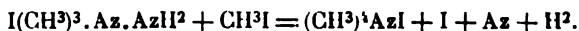
f. à 202° lorsqu'on le traite par C^6H^5COCl . — En traitant le *dérivé sodé* de l'éthylbenzamide par une sol. d'anhydride benzoïque dans le toluène, on obtient de l'*éthyl dibenzamide* $(C^6H^5CO)^2AzC^2H^5$, en prismes incolores, f. à 102°, sol. dans l'alco. — L'*éther* $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \swarrow Az.CO.CO^2C^2H^5 \\ \searrow OC^2H^5 \end{smallmatrix}$, bout à 190-195° sous 11 mm. —

L'*éther benzimino-propylique* bout à 115°,5 sous 12 mm. et à 232° sous 765 mm. C'est un liquide d'odeur agréable. Le *chlorhydrate* f. à 125° en se décomposant; le *picrate* crist. en prismes jaune citron qui brunissent en fondant à 261°. Le *dérivé acétylé* bout à 153° sous 13 mm., et le *dérivé benzoylé* à 232°,5 sous 17 mm. — L'*éther benzimino-isobutylique* bout à 117-120° sous 9 mm. et à 248-250° sous H normale. On l'obtient en décomposant son chlorhydrate par NaOH à 10 0/0. — Le *dérivé benzoylé* bout à 228-235° sous 15 mm. et f. à 54°,5. — L'*éther phénylacétiminométhylque* $C^6H^5.CH^2.C \begin{smallmatrix} \swarrow AzH \\ \searrow OCH^3 \end{smallmatrix}$ bout à 114-115° sous 20 mm.; le *dérivé éthylque* bout à 116° sous 15 mm. et son *éther benzoïque* à 215-

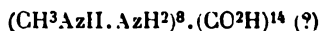
216° sous 13 mm. Ce dernier se décompose rapidement en benzamide et en phénylacétate d'éthyle.

P. FREUNDLER.

Sur la méthylation de l'hydrate d'hydrazine; C. HARRIES et T. HAGA (*D. ch. G.*, t. 30, p. 56-64; 24.1.98). — En traitant l'hydrate d'hydrazine par des quantités croissantes de CH_3I , on obtient successivement la méthylhydrazine, la diméthyl- et la triméthylhydrazine dissymétrique. — L'iodhydrate de triméthylhydrazine se prépare en traitant une sol. aq. d'hydrate (préparée avec 20 gr. de sulfate) par 80 gr. CH_3I et 20 gr. KOH , Quand CH_3I a disparu, on évapore. — L'iodhydrate $\text{AzH}^2.\text{AzH}(\text{CH}_3)\text{I}$ crist. dans H_2O en paillettes, f. à 235° avec décomposition, sol. dans l'alc. éthylique et l'alc. amylique. — Le chlorhydrate est hygroscopique. L'hydrate obtenu en décomposant l'iodhydrate par Ag_2O constitue une masse crist. hygroscopique non réductrice, qui donne, par distillation sèche, de la diméthylhydrazine dissymétrique, de la diméthylamine et une substance liquide non étudiée qui attaque vivement les yeux. L'oxalate de diméthylhydrazine dissymétrique $(\text{CH}_3)^2.\text{Az}.\text{AzH}^2(\text{CO}^2\text{H})^2$ crist. dans l'alc. en lamelles f. à 143°, insol. dans l'éther. CH_3I réagit sur une sol. aq. alcaline de l'hydrate en donnant l'iodhydrate de triméthylhydrazine. En chauffant cet iodhydrate avec CH_3I à 130°, on n'obtient que de l'iodure de tétraméthylammonium :



Si l'on fait agir un excès d'hydrate d'hydrazine sur CH_3I (2:1), sans alcali, on obtient de l'iodhydrate d'hydrazine, de méthylhydrazine et de diméthylhydrazine dissymétrique. — Si l'on emploie un excès de CH_3I , il se forme principalement de l'iodhydrate de triméthylhydrazine. — L'oxalate de méthylhydrazine



crist. dans l'alc dilué en fines aiguilles, f. à 166°, sol. dans H_2O , peu sol. dans l'alc. absolu. — En traitant la méthylhydrazine (3 mol.) par 2 mol d'aldéhyde benzoïque en sol. aq., on obtient la tribenzylidène-méthylhydrazine $\text{C}^6\text{H}_5.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{CH}_3).\text{Az}=\text{CH}.\text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{Az}(\text{CH}_3).\text{Az}=\text{CH}.\text{C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ sous la forme d'aiguilles blanches, f. à 109°, sol. dans l'alc. et l'éther, ins. dans H_2O . — La benzylidène-méthylhydrazine $\text{C}^6\text{H}_5.\text{CH}=\text{Az}.\text{AzH}.\text{CH}_3$, obtenue en partant des quantités équimoléculaires, crist. en lamelles f. à 179°, sol. dans l'alc., peu sol. dans la ligroïne. — En traitant la diformylhydrazine (1 mol.) par KOH (4 mol.) et CH_3I (2 mol.) à froid, on obtient de l'iodhy-

drate de triméthylhydrazine et de la diformyldiméthylhydrazine $\text{CHO}.\text{Az}(\text{CH}_3)-\text{Az}(\text{CH}_3).\text{CHO}$ sous forme d'un sirop jaunâtre qui se transforme en diméthylhydrazine et en méthylamine lorsqu'on le chauffe 6 h. avec HCl . — L'oxalate de diméthylhydrazine symétrique $\text{CH}_3.\text{AzH}.\text{AzH}.\text{CH}_3.(\text{CO}_2\text{H})_2$ crist. dans l'alc. en prismes tabulaires, f. à 132° , sol. dans 60 p. d'alc. absolu bouillant.

P. FREUNDLER.

Sur le dédoublement du sylvane en aldéhyde lévulique (pentanone-3-al-1); recherches sur les constituants du goudron de hêtre; C. HARRIES (*D. ch. G.*, t. 30, p. 37-47; 24.1.98). — Le sylvane (α -méthylfurfurane) est contenu en proportion notable dans le goudron de hêtre (portion bouillant à $60-70^\circ$). On épuise cette portion (10 p.) par le bisulfite à 40 0/0 (12 p.), puis par NaOH à 10 0/0 (10 p.). Le résidu, séché sur K_2CO_3 , fournit 1,4 p. de liquide bouillant à $60-70^\circ$. On chauffe ce dernier au B.-M. avec Na jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction et on fractionne plusieurs fois. On obtient ainsi du sylvane presque pur (300 gr. en partant de 150 kil. de goudron), bouillant à 65° ($\text{H} = 759 \text{ mm.}$). $D^{18} = 0,827$. — En chauffant à 120° le sylvane avec HCl très dilué, on obtient de l'aldéhyde lévulique et ses produits de condensation. — Le méthylal $\text{CH}_3.\text{COCH}_2.\text{CH}_2\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$ s'obtient facilement en chauffant

24 h., au réfrigérant ascendant, 500 gr. de sylvane dissous dans 1,500 cc. d'alc. méthylique avec 20 p. d'alc. méthylique renfermant 80 0/0 de gaz HCl . — On ppte ensuite par H_2O , on sèche et on fractionne dans le vide. Le méthylal bout à $87-88^\circ$ sous 17 mm., à 80° sous 13 mm. $D^{18} = 0,9684$. Il est un peu sol. dans H_2O et très sol. dans les dissolvants organiques. Les alcalis ne l'attaquent pas. L'hydrazone et l'oxime sont huileuses. — Les ac. le polymérisent en le transformant en un liquide ins. dans H_2O , bouillant à $180-220^\circ$ dans le vide. L'eau de Br le décompose en donnant du bromoforme. — L'acétal $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ obtenu par un procédé analogue, bout à 93° sous 12 mm. Liquide incolore, d'odeur agréable, peu sol. dans H_2O . — En chauffant le méthylal avec HCl dilué, 10 minutes, on obtient, si on neutralise par NaHCO_3 , puis avec K_2CO_3 en présence d'éther, l'aldéhyde lévulique $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CHO}$, sous la forme d'un liquide bouillant à 70° sous 12 mm, et à 108° sous la pression normale. $D^{16} = 1,0156$, sol. en toutes proportions dans H_2O et les dissolvants organiques. L'aldéhyde lévulique pure est stable, mais elle se polymérise très facilement sous l'influence des ac. et des alcalis. Ag_2O

humide la transforme rapidement en ac. lévulique à chaud. — En saturant de gaz AzH^3 une sol. de l'aldéhyde dans l'éther anhydre, on obtient un ppté blanc crist. qui donne de l' α -méthylpyrrol par distillation sèche. — L'aldéhyde lévulique s'unit à la phénylhydrazine en sol. aq. pour donner une *phénylméthylhydro*

pyridazine $\text{CH} \begin{cases} \text{CH}^3\text{-CH} \\ \text{Az-Az.C}^6\text{H}^5 \end{cases} \begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{matrix} \text{CH}^3$, sous forme d'aiguilles blanches,

f. à 197° avec décomposition, sol. dans l'alc. et les acides, ins. dans les alcalis, H^2O et la ligroïne. Le *chlorhydrate* est crist. — La *dioxime* de l'ald. lévulique $\text{CH}^3.\text{C}(\text{AzOH}).\text{CH}^3.\text{CH}^3.\text{CH}=\text{AzOH}$ obtenue directement, crist. en prismes blancs, fus. à 68° , sol. dans le benzène bouillant, H^2O , les alc. et les ac., ins. dans la ligroïne. — La semicarbazone est crist., sol. dans H^2O , peu sol. dans l'éther. — Le dérivé bisulfite crist. dans l'alc. à 60 0/0 en prismes blancs.

P. FREUNDLER.

Remarque au sujet de la communication de M. John Procházka (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3108) sur l'oxydation du naphthalène au moyen du permanganate; **J. TSCHERNIAC** (*D. ch. G.*, t. 31, p. 139; 14.2.98). — L'auteur réfute quelques allégations contenues dans le travail en question et annonce qu'il publiera prochainement une description détaillée de l'acide phtalonique, de son anhydride et d'autres dérivés.

F. REVERDIN.

Comparaison des actions physiologiques et de la constitution chimique de la pipéridine, de laconiine et de la nicotine; MOORE et ROW (*Journ. of. Physiol.*, t. 22, p. 273). — Ces trois alcaloïdes ont une action physiologique identique, à l'intensité près : ils provoquent une paralysie motrice, par action sur les terminaisons nerveuses intra-musculaires, un ralentissement des battements du cœur, et une élévation de la pression artérielle par vaso-constriction. Cette identité d'action doit être rapportée à l'existence d'un noyau pyrrol dans les 3 molécules; la variation d'intensité d'action doit être rapportée à l'introduction de radicaux organiques dans la molécule.

ARTHUS.

Sur la chimie de l'hémoglobine et sur ses dérivés immédiats; J. HALDANE (*Journ. of. Physiol.*, t. 22, p. 298). — Quand on ajoute du ferrocyanure de potassium à une solution d'oxyhémoglobine ou de carboxyhémoglobine, il se forme de la méthémoglobine, et le gaz combiné, oxygène ou oxyde de carbone, mis en liberté, se dégage. — Cette réaction peut être utilisée pour appré-

cier le volume de gaz que peut absorber une solution donnée d'hémoglobine et être substituée avantageusement à l'extraction du gaz par la pompe à mercure.

ARTHUS.

Sur la présence d'acides gras non volatils dans l'urine humaine normale; S. HYBBINETTE (*Skand. Arch. f. Physiol.*, t. 7, p. 380). — On peut mettre en évidence dans l'urine normale la présence d'acides gras non volatils par les manipulations suivantes : 10 l. d'urine sont, après filtration, alcalinisés par l'hydrate de baryte et précipités par le chlorure de baryum; le précipité est lavé à l'eau, desséché au bain-marie, pulvérisé et épuisé par l'alcool à 96 0/0 acidulé par l'acide sulfurique. Après ébullition de 10 minutes, on neutralise par la soude, on filtre et on dessèche au bain-marie; le résidu est dissous dans l'eau, acidulé par HCl; la liqueur est agitée avec l'éther, et ce dernier lavé plusieurs fois à l'eau. On obtient ainsi, en partant de 10 litres d'urine de 15 à 25 milligr. de résidu.

Ce résidu présente les propriétés des acides gras non volatils. La solution aqueuse des sels d'alcalis de ce résidu se gélifie à froid quand elle est concentrée; cette solution mousse fortement; elle est précipitée par les chlorures de baryum et de magnésium, par addition de NaCl; l'ac. chlorhydrique en précipite une substance soluble dans l'alcool et dans l'éther, etc.

Les acides gras ainsi obtenus sont les acides palmitique et stéarique mélangés peut-être d'une petite proportion d'acides gras plus fusibles. Ces composés restent en solution dans l'urine malgré la présence de sels dissous de calcium et de magnésium; on s'assure directement qu'on peut encore ajouter à l'urine normale une notable proportion de savons d'alcalis avant d'amener un trouble.

ARTHUS.

Action de l'antipyrine sur le chlorhydrate de quinine; SANTESSON (*Skand. Arch. f. Physiol.*, t. 7, p. 410). — Lorsqu'on fait agir sur les êtres vivants un mélange d'antipyrine et de chlorhydrate de quinine, on constate que les effets obtenus sont analogues qualitativement à ceux produits par les deux substances employées isolément; mais il y a des différences quantitatives. On est ainsi amené à penser qu'il se produit un composé résultant de l'action de l'antipyrine sur le chlorhydrate de quinine. L'auteur le désigne sous le nom de quinopyrine.

D'autre part, on constate qu'en présence d'antipyrine, la quinine et ses sels se dissolvent plus facilement dans l'eau que lorsqu'ils

sont seuls ; en présence d'une quantité convenable d'antipyrine, les sels de quinine ne cristallisent plus. — Si on mélange du chlorhydrate de quinine sec et de l'antipyrine sèche, et si l'on chauffe au bain-marie, on obtient une masse fondue, gommeuse, transparente. On observe des phénomènes analogues en faisant agir le phénol sur la quinine ou son chlorhydrate, et en faisant agir l'hydrate de chloral sur la quinine, son chlorhydrate ou son sulfate.

ARTHUS.

Sur les nouveaux progrès de l'éclairage par flamme ; E. BUNTE (*D. ch. G.*, t. 34, p. 5 ; 24.1.98). — Après un court historique, l'auteur expose les perfectionnements subis par l'éclairage Auer ; il montre que l'oxyde de cérium est le seul excitant lumineux dans le capuchon Auer. Son rôle s'explique ainsi : le cérium, disséminé convenablement sur un squelette de thorine, provoque la combinaison rapide de $H^2 + O$ (comme le fait la mousse de Pt) et étant seul à profiter de la chaleur dégagée dans la réaction par suite de la mauvaise conductibilité et de la faible chaleur spécifique de la thorine, l'oxyde cérique est porté à une température assez élevée pour le rendre fortement lumineux. Des capuchons de thorine pure, d'oxyde de cérium pur, n'émettent au contraire que très peu de lumière, 10 à 15 fois moins que le mélange Auer ; la thorine, parce qu'elle ne provoque pas seule la combinaison de $H^2 + O$; l'oxyde de cérium, parce qu'il est trop bon conducteur de la chaleur. Il étudie également la flamme de l'acétylène et montre que le carbure de calcium peut être considéré comme un accumulateur de lumière bien supérieur quant au poids à l'accumulateur électrique.

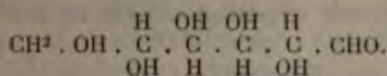
A. GUNTZ.

Méthode pour obtenir de la viande débarrassée de graisse ; Otto FRANK (*Zeit. für Biol.*, t. 35, p. 549). — On hache 20 gr. de viande fraîche, qu'on plonge dans 100 cc. d'alcool à 96 0/0. On laisse en contact 24 heures, en prenant soin d'agiter souvent. On décante l'alcool ; on le remplace une première fois par 100 cc. d'alcool absolu ; après 24 heures, on décante et on remplace encore une fois par 100 cc. d'alcool absolu, et de même une troisième fois. Puis on traite à deux reprises par 100 cc. d'éther. — Le résidu débarrassé d'éther par évaporation au bain-marie, est pulvérisé et épuisé pendant 24 heures dans un appareil de Soxhlet, au moyen d'éther. Enfin le nouveau résidu est épuisé par l'éther de pétrole rectifié (les parties bouillant au-dessous de 60°).

ARTHUS.

CHIMIE ORGANIQUE.

Dédoublement du galactose; A. WOHL et E. LIST (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3101-3108; 10.1.98). — En s'appuyant sur des considérations théoriques, Fischer a conclu, pour le galactose *d*, à la formule suivante :



Cette formule a été contrôlée expérimentalement.

Un sucre d'une telle constitution doit se former à partir d'un pentose ne différant du xylose que par l'arrangement stéréochimique de l'avant-dernier atome de carbone. Fischer et Bromberg ont, en effet, obtenu des dérivés bien caractérisés de ce nouveau corps, par transposition du xylose, et l'ont nommé lyxose. Le sucre lui-même n'ayant pas été isolé, ceci ne permet pas de décider entre les formules stéréochimiques des galactoses *d* et *l*.

Les auteurs ont appliqué au galactose un procédé antérieurement décrit par l'un d'eux, et consistant à ramener un sucre à la série immédiatement inférieure, par transformation de son oxime en nitrile et séparation d'acide cyanhydrique. Cette méthode permet de déterminer la relation qui existe entre les pentoses et la série de la dulcité, aussi bien que le procédé de synthèse signalé plus haut. Le lyxose ainsi obtenu, l'acide pentosique préparé par oxydation directe de ce pentose, la lactone lyxonique et le phénylhydrazide possèdent toutes les propriétés des corps préparés par Fischer et Bromberg; ce qui confirme la formule attribuée par Fischer au galactose *d*.

H. COPAUX.

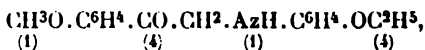
Sur l'acide dioxytartrique (1^{re} partie); **Henry J. Horstman FENTON** (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 71-81; 1.98). — L'auteur indique un procédé de préparation avantageux, consistant dans l'action du brome sur l'acide dioxymaléique en milieu acétique et en présence d'un peu d'eau. L'acide ainsi obtenu fond en se décomp. à 114-115°. Sa solution aqueuse, chauffée au bain-marie, perd CO² et donne un rendement presque théorique en acide tartronique. L'acide dioxytartrique donne à la titration, au moyen de la potasse ou de la soude, des chiffres trop forts pour la formule CO²H-C(OH)²-C(OH)²-CO²H. Ceci tient à la décomposition partielle en CO² et ac. tartronique;

en effet si on opère à 0°, l'acide dioxytartrique se comporte comme bibasique.

Réduit par SO^4H^2 et le zinc en quantité déterminée, l'acide dioxytartrique fournit les deux modifications de l'acide $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6$ (dioxymaléique et dioxyfumarique). L'acide bromhydrique en excès réduit cet acide en acide $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6$. Cette réaction est l'inverse de celle qui a servi à la préparation de l'acide dioxytartrique en partant de l'acide dioxymaléique. L'action directe se produit à la température ordinaire en présence d'un excès de brome et d'un peu d'eau; l'action inverse se produit à chaud en présence d'un excès de HBr.

A. VALEUR.

Sur quelques cétones mono et dihalogénées; F. KUNCKELL et F. JOHANNSEN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 169; 14.2.98). — Les auteurs ont préparé le *p*-chloracétylphénol (*p*-oxychloracétophénone) $\text{C}^6\text{H}^4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COCH}^2\text{Cl} \end{smallmatrix}$, F. 148°, en faisant réagir le chlorure d'aluminium sur un mélange de chlorure de chloracétyle et d'anisol. La *p*-oxyméthylphénacyl-*p*-phénétidine



F. 124°, obtenue en abandonnant un mélange de 1 mol. de chlorométhylanisylcétone et de 2 mol. de phénétidine, donne un *dérivé nitré*, F. 171°. La *chlorméthyl-p*-chloranisylcétone, F. 71°, et la *chlorméthyl-p*-bromanisylcétone, F. 94°, ont été préparées de la même manière que le chloracétylanisol décrit précédemment (*Bull.*, t. 19, p. 1080). L'éther de chloracétyl-*p*-brométhylène-phénol, obtenu en faisant réagir le chlorure de chloracétyle sur l'éther brométhylène-phénol en présence d' AlCl^3 et de CS^2 , fond à 104°; l'éther di-chloracétyl-diphénoléthylène, préparé d'une manière analogue, fond à 160-165°; en faisant réagir le chlorure de dichloracétyle sur le phénol en présence de CS^2 et AlCl^3 , on obtient l'éther dichloracétphénylique $\text{CHCl}^2 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$, F. 33°. L'anisol réagit aussi facilement avec le chlorure de dichloracétyle pour donner le *p*-dichloracétyl-anisol $\text{C}^6\text{H}^4\text{<}\begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{COCHCl}^2 \end{smallmatrix}$, F. 75-76°, le dichloracétyl-phénétol fond à 73°. L'éther méthylque du dichloracétyl- α -naphthol $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{<}\begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{COCHCl}^2 \end{smallmatrix}$, crist. en longues aiguilles blanches, F. 100°, et le dérivé correspondant du β -naphthol en aiguilles épaisses, F. 110°.

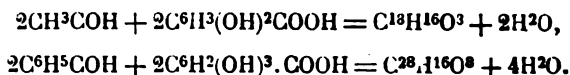
F. REVERDIN.

Sur quelques cétones bromées ; F. KUNEKELL et W. SCHEVEN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 172; 14.2.98). — En faisant réagir le bromure de bromacétyle sur le phénol en présence d' AlCl_3 et de CS_2 , on obtient l'*éther bromacétylphénylique* en feuillets brillants, F. 32°. La *p.-bromméthylanisylcétone* $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{CO.CH}_2\text{Br}$ (1.4) est en aig. blanches, F. 73°. En employant une double quantité de bromure de bromacétyle et de AlCl_3 dans la réaction ci-dessus avec l'anisol, on obtient la *dibromméthylanisylcétone* $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{CO.CH}_2\text{Br})_2$, F. 79-80°. La *p.-bromométhylphénylcétone* $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CO.CH}_2\text{Br}$ (1.4) est en aig. blanches, F. 59-60°; la *dibromométhylphényldicétone* (dibromacétyl-phénétol) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{COCH}_2\text{Br})_2$ est en longues aiguilles, faiblement colorées en rouge, F. 77°. L'*éther méthylique du bromacétyl- α -naphтол* $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OCH}_3)\text{COCH}_2\text{Br}$ est en aig. verdâtres, F. 70°; l'*éther éthylique* correspondant crist. dans l'alcool en aiguilles jaunâtres, F. 119°. Les auteurs étudient aussi l'action du chlorure de l'acide phénylchloracétique sur les phénols, leurs éthers et les hydrocarbures.

F. REVERDIN.

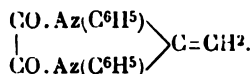
Sur les produits de condensation des aldéhydes avec les phénols et les acides phénolcarboniques et sur les matières colorantes dérivées du diphenylméthane ; Leopold KAHL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 143; 14.2.98). — D'après Möhlau et Koch, les oxyfluorones prennent naissance au moyen des produits de condensation des aldéhydes avec les composés phénoliques renfermant dans leur molécule au moins quatre OH dont deux en position para et deux en position ortho relativement au reste aldéhydique qui unit les deux radicaux cycliques. Tel est le cas de la méthylène-dirésorcine susceptible d'être transformée en formaldéhydroxyfluorone. Si les deux hydroxyles en position para font défaut, l'oxydation du produit de condensation peut conduire à une combinaison du genre de l'aurine. C'est ainsi que l'aurine la plus simple, la formaurine, pourrait être obtenue par oxydation du p.-dioxydiphénylméthane. L'auteur, en partant de ces points de vue, a étudié, sur les conseils de M. le prof. Möhlau, les produits de condensation en question. Son travail renferme l'étude des produits de condensation des aldéhydes avec les phénols et avec les acides phénolcarboniques. En traitant le produit de condensation du pyrogallol et de la formaldéhyde par H^2SO_4 conc., il a obtenu avec dégagement de SO_2 la *formopyrogallaurine*, selon les prévisions énoncées ci-dessus, tandis que la même réaction opérée avec la *méthylène-dinaphtho-résorcine* donne lieu à la formation de la *formaldéhyde-oxynaphto-*

fluorone. L'auteur n'a pas pu, comme il le prévoyait, obtenir par oxydation du p.-dioxydiphénylméthane une formaurine, mais il a pu préparer un acide dicarbonique de cette aurine en traitant l'acide *méthylène-disalicylique* en solution dans H^2SO^4 conc. par la quantité d'acide nitrosylsulfurique correspondant à 1 mol. Az^2O^3 . L'acide *méthylène-dicrésotinique* a fourni également une matière colorante dont l'étude n'est pas terminée, tandis que les recherches faites en vue de transformer l'acide *méthylène-dirésorcylique* en acide *formaldéhyde-oxyfluoronedicarbonique* sont restées sans résultat à cause de la tendance de cet acide à dégager CO^2 . L'auteur a étudié encore l'action de l'acétaldéhyde sur l'acide β -résorcylique et sur l'acide gallique, ainsi que l'action de la benzaldéhyde sur le même acide. Les produits de condensation qui en résultent se forment d'après les équations suivantes :



F. REVERDIN

Sur le vinylidenoxanilide ; H. v. PECHMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2791-2794 ; 13.12.97). — L'éther glyoxime-Az-phénylique, chauffé en présence d'anhydride acétique, donne une combinaison bien cristallisée, dont la formule probable est



Si cette constitution est exacte, le corps doit se former en partant de l'oxanilide et de l'anhydride acétique ; c'est ce qui a lieu en effet. Il y a d'abord substitution de COCH^3 à l'un des H de l'imide, puis séparation d'eau, après migration de l'autre H, qui vient s'unir à l'oxygène de l'acétyle.

Ce corps sera nommé vinylidenoxanilide.

La réaction, grâce à laquelle il prend naissance, est analogue à celle de Ladenburg : formation de dérivés glyoxaliniques à l'aide des o.-diamines et des anhydrides d'acides.

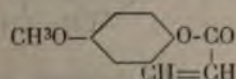
Le vinylidenoxanilide est un corps fusible à 208-210°, très stable envers les acides aqueux, décomposable par les acides alcooliques. La potasse alcoolique le transforme en acide oxalique et éthényldiphénylamidine, $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az} \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array} \text{C}=\text{CH}^3$, composé anciennement connu.

Traité par Br en solution chloroformique, le vinylidenoxanilide donne un dérivé bromé, fus. à 189°, crist. dans l'alcool. Ce n'est pas un produit d'addition; sa formation est en effet accompagnée d'un dégagement de BrH. Il décolore MnO⁴K en sol. alcoolique, ce qui est l'indice d'une double liaison, et répond à la formule

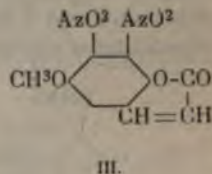
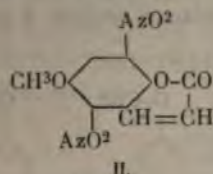
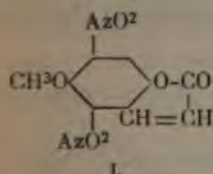
$$\begin{array}{l} \text{CO-Az(C}^6\text{H}_5) \\ \text{CO-Az(C}^6\text{H}_5) \end{array} \rangle \text{C=CHBr.}$$

Cette combinaison bromée, soumise à l'action de KOH alcoolique, ne donne que des traces d'acide oxalique, mais il se forme une base, fus. à 189°, qui est le brométhényldiphénylamidine. En même temps, on obtient de l'acide bromacétique et de l'oxanilide, bientôt décomposé en aniline et acide oxanilique. H. COPAUX.

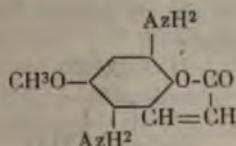
Action du groupe OCH³ sur la diazotation de quelques bases aromatiques; Pietro BIGINELLI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 347; 31.10.97). — L'auteur a étudié la nitration de l'oxyméthylcoumarine de Tiemann :



Si on dissout 1 part. de ce corps dans 5-6 part. d'HAzO³ (*d*=1,5), il se forme l'un des 3 corps dinitrés suivants :

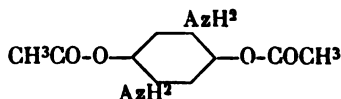


Le produit obtenu crist. dans l'alcool ou l'éther en crist. jaunes, F. 149-150°. L'auteur estime la formule II comme la plus probable. — Par réduction au B.-M. avec de l'ac. acétique et de la limaille de fer, il se forme la diamino-oxyméthylcoumarine :



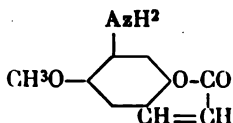
aiguilles ou feuillets crist. dans l'alcool, F. 227-228°. Ces crist. donnent, par la diazotation, une masse noire non sublimable.

Nietzki et Preusser ont obtenu un produit analogue en diazotant la diaminodiacétylhydroquinone :

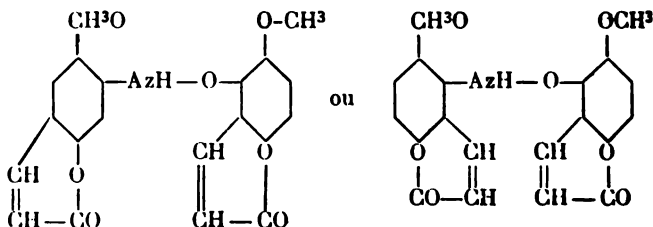


ceci prouve donc que cette anomalie dans la diazotation ne provient pas du radical coumarylique.

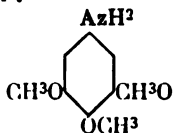
L'auteur a cherché alors à préparer les dérivés mononitrés et monoamidés. — Le dérivé mononitré, aiguilles jaunes, f. 155-156°, donne, par réduction dans les conditions décrites plus haut, une monoamino-oxyméthylcoumarine, crist. prismatiques bleu fluorescent, F. 222-223° et répondant à la formule de constitution :



Le dérivé acétylé du corps ci-dessus fond, d'après l'auteur, à 207-208° et, d'après Tiemann, à 211-212°. — Aussi bien le dérivé acétylé que l'amine libre, donnent tous deux à la diazotation une substance rouge infusible et insoluble. — Se basant sur plusieurs déterminations d'Az, l'auteur assigne à cette substance l'une des constitutions suivantes :

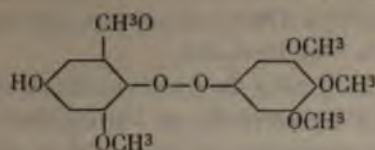


L'auteur a exécuté ensuite les mêmes essais de diazotation avec l'aminotriméthylpyrogallol :

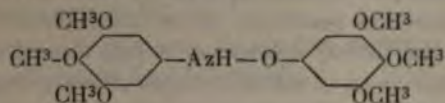


Par la diazotation de cette substance il se forme 1° en très

petite quantité, un dérivé F. 243-244°, soluble dans l'éther et NaOH et qui est vraisemblablement la quinhydrone



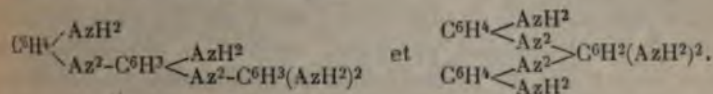
2° en grande quantité un produit noir, insoluble et infusible qui, d'après les analyses, répond à la formule :



En résumé, l'auteur démontre dans ce travail que les groupes méthoxyliques entravent partiellement la diazotation des dérivés aminés en provoquant une condensation entre le groupe amino et le groupe OCH_3 .

G.-F. JAUBERT.

Sur les combinaisons disazoïques dérivées de la m.-phénylène-diamine; K. EIERMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 188; 14.2.98). — D'après les recherches de Taüber et Walder, le brun Bismarck renferme comme produit principal la m.-phénylènedisazo-m.-phénylènediamine, ceci a été prouvé par la synthèse de cette base; avant que cette preuve fût faite, on avait pris en considération deux autres formules de constitution :



L'auteur a, sur les conseils de M. Taüber, préparé ces deux bases et leur examen a confirmé la manière de voir ci-dessus, car ces deux composés diffèrent de la base isolée du brun Bismarck. L'une de ces bases, la m.-amidophénylazo (m.-amidophénylazo-m.-phénylènediamine), a été préparée en diazotant la monacétyl-m.-phénylènediamine en présence de 2 mol. HCl et copulant avec molécule égale de monacétyl-m.-phénylènediamine, le dérivé ainsi obtenu crist. et fond à 229-230°; il a été identifié avec le diacétyl-triamidoazobenzène; ce produit a été diazoté de nouveau et copulé avec 1 mol. de m.-phénylènediamine en présence d'un excès de soude, puis il a été saponifié en le chauffant 5 heures avec HCl à

2 0/0; la base précipitée de la solution par l'ammoniaque fond à 134°; elle crist. dans un mélange de benzène et de phénol avec du benzène de cristallisation et cette combinaison correspond à la formule $(C^{18}H^{18}Az^8)^3 + (C^6H^6)^2$. Tous ces caractères la différencient de la base du brun Bismarck.

Quant à la seconde base, la *Di-m.-amidophénylazo-m.-phénylènediamine*, elle a été préparée en introduisant la quantité calculée pour deux molécules de monacétyl-m.-phénylènediamine diazotée dans la solution correspondant à 1 mol. de m.-phénylènediamine en présence de soude; le produit a été ensuite saponifié; la base précipitée par l'ammoniaque puis extraite avec du benzène; la première extraction renferme une certaine quantité de triamidoazobenzène. Le dérivé disazoïque a été obtenu cristallisé en ajoutant de la ligroïne à sa solution chaude; dans le benzène il crist. comme le précédent avec du benzène, même dans un mélange de benzène et de phénol; il commence à fondre à 60° et à se colorer pour fondre complètement à 116-118°. Il diffère par conséquent par ces caractères de la base du brun Bismarck. F. REVERDIN.

Combinaisons de la pipéridine avec les phénols; Otto ROSENHEIM et Philip SCHIDROWITZ (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 139-145; 2.98). — Les auteurs ont obtenu une série de composés résultant de la simple union de la pipéridine aux phénols. Le nombre d'hydroxyles du phénol employé ne paraît pas avoir d'influence sur le nombre de molécules de pipéridine s'unissant avec ce phénol. Il n'en est pas de même de la position de ces hydroxyles: ainsi, les dérivés *méta* ne donnent pas de combinaisons cristallisables; une molécule de pipéridine s'unit à une molécule des corps suivants: hydroquinone, pyrogallol, vanilline, o. et p-nitrophénol, mais avec 2 mol. de pyrocatechine et de diméthylpyrocatechine. Ces composés se préparent en mélangeant les sol. étherés des deux constituants; à part les dérivés nitrés, ils sont incolores; ils sont solubles dans l'eau et la plupart des solv. org.; ils sont décomposés en leurs générateurs par l'action des acides ou des alcalis.

La *pipéridine pyrocatechine* $C^5H^{11}Az(C^6H^6O^2)^2$ fond à 80-81° insol. dans la ligroïne.

La *pipéridine gayacol* $C^5H^{11}Az[C^6H^4(OCH^3)_2(OH)]^2$ fond à 79-80°

La *pipéridine hydroquinone* $C^5H^{11}AzC^6H^6O^2$ fond à 102-104° et brunissant. Les crist. blancs deviennent rougeâtres à l'air et se transforment en dipipéridylbenzoquinone $C^6H^2O^2(C^5H^{10}Az)^2$ f. 178°; cette transformation est surtout rapide en solution alcoolique.

La *pipéridine pyrogallol* $C^3H^{11}AzC^6H^6O^3$ se décomp. déjà à 100° et fond à 171° , insol. dans C^6H^6 , $CHCl^3$, acétone.

La *pipéridine vanilline* $C^3H^{11}Az(OH)C^6H^4(OCH^3)CHO$ fond à 70° .

La *pipéridine paranitrophénol* $C^3H^{11}AzC^6H^4(AzO^2)OH$ fond à 110° .

La *pipéridine o.-nitrophénol* fond à $83-84^\circ$.

Le *picrate de pipéridine* se décompose partiellement à 112° et fond à 145° .

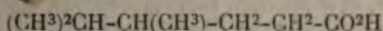
Les naphols ne donnent pas de combinaisons analogues, mais le dinitronaphol-1.2.4 donne un composé $C^3H^{11}Az.C^{10}H^5(AzO^2)^2OH$ f. à 205° . L'acide gallique donne un sel fusible à $206-207^\circ$ et se décomposant à 210° .

Les auteurs ont également obtenu une combinaison d'hydroquinone et de quinoléine fusible à $94-95^\circ$.

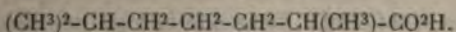
A. VALEUR.

Décomposition de l'acide camphorique par fusion avec la potasse ou la soude; Arthur William CROSSLEY et William Henry PERKIN (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 1-44; 1.98). — Les auteurs ont repris l'étude des produits formés par l'action de la potasse et de la soude en fusion sur l'acide camphorique en opérant sur des quantités notables.

Fusion avec la potasse. — Le produit de la fusion, acidifié, a été soumis à l'action de la vapeur d'eau. Il passe à la distillation des acides que les auteurs ont étudiés. Ils ont caractérisé les acides acétique, propionique, isobutyrique, isovalérique, méthylisopropylacétique. Ils en ont également isolé plusieurs autres : un acide $C^6H^{13}CO^2H$, bouillant à $209-210^\circ$ et qu'ils considèrent comme l'acide $\beta\beta$ -diméthyléthylpropionique (3.3-diméthylpentanoïque) $CH^3-CH^2-C(CH^3)^2-CH^2-CO^2H$; et un acide $C^7H^{15}CO^2H$ bouillant à $230-232^\circ$ qui, à l'oxydation par le permanganate, donne, entre autres produits, les acides succinique et α -méthylglutarique, ce qui conduit les auteurs à lui attribuer la constitution



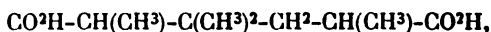
(4.5-diméthylhexanoïque), et enfin un acide $C^8H^{17}CO^2H$ bouillant à $240-242^\circ$ et donnant à l'oxydation de l'acide α -méthylglutarique et considéré comme le diméthyl-2.7-octanoïque



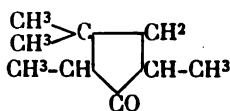
Du résidu de l'entraînement à la vapeur, les auteurs ont extrait de l'acide isopropylsuccinique et un acide bibasique $C^{10}H^{18}O^4$, f.

106°, qu'ils considèrent comme un produit de réduction de l'acide camphorique et qu'ils désignent sous le nom d'acide *dihydrocamphorique*. Cet acide, par l'action de l'anhydride acétique, fournit un anhydride qui, sous l'influence de la chaleur, se décompose en donnant CO^2 et une cétone $\text{C}^9\text{H}^{16}\text{O}$, la *dihydrocamphocétone*, liq. à odeur de menthe, bouillant à 180-181° et dont la *semicarbazone* fond à 202-203°. Cette cétone donne à l'oxydation, par AzO^4H dilué, les acides oxalique, succinique et α - β -triméthylglutarique.

Les auteurs considèrent l'acide dihydrocamphorique comme l'acide α - β -tétraméthyladipique



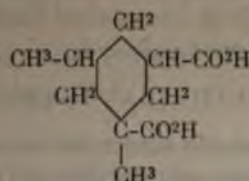
La dihydrocamphocétone répondrait à la formule



Fusion avec la soude. — Les auteurs ont pu extraire, outre les acides acétique, propionique, isobutyrique, un acide $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{CO}^2\text{H}$ identique à celui obtenu dans la fusion à la potasse, un acide $\text{C}^7\text{H}^{15}\text{CO}^2\text{H}$, probablement identique à celui fourni par l'opération précédente, et un acide $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{CO}^2\text{H}$, produit vraisemblablement par soustraction de CO^2 à l'acide camphorique. Ce dernier composé fournit un *dérivé bibromé* $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{Br}^2\text{CO}^2\text{H}$; l'oxydation, d'abord au permanganate, puis à l'acide chlorique, donne, à côté de l'acide acétique, de l'acide α -méthylglutarique. Les auteurs considèrent ce composé comme étant le *diméthyl-2.6-heptène-5-oïque* $\text{CH}^3-\text{CH}(\text{CO}^2\text{H})-\text{CH}^2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}^3)^2$.

L'action de la potasse et de la soude donne donc, dans les deux cas, les acides $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{CO}^2\text{H}$ et $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{CO}^2\text{H}$. Mais le premier, dans la fusion à la soude, et le second, dans la fusion à la potasse, n'existent qu'à l'état de traces, ce qui tient sans doute au pouvoir réducteur plus marqué de la potasse. Parmi les produits non volatils avec la vapeur d'eau, formés par la fusion de l'acide camphorique avec la soude, les auteurs ont isolé de l'acide isopropylsuccinique et un acide $\text{C}^8\text{H}^{14}(\text{CO}^2\text{H})^2$ isomère de l'acide camphorique, l'*acide pseudocamphorique* f. 119-120°. Cet acide fournit un *anhydride* f. 52-53° et un *dérivé anilidé* $\text{CO}^2\text{H}-\text{C}^8\text{H}^{14}-\text{COAzH}-\text{C}^6\text{H}^5$ f. 208°. Il est saturé comme l'acide camphorique; traité par SO^4H^2 , il ne dégage pas CO , mais donne un acide sulfonique analogue à l'acide sulfocam-

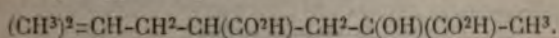
phylique. Les auteurs représentent l'acide pseudocamphorique par la formule ;



Outre ce composé, ils ont isolé un acide sirupeux b. 254-257° sous 50 mm. ; ce composé est un *acide bibasique* $\text{C}^7\text{H}^{14}(\text{CO}^2\text{H})^2$; il distille sans donner d'anhydride, mais par l'action de l'anhydride acétique, il fournit un *anhydride* $\text{C}^7\text{H}^{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$ bouillant à 185-190° sous 35mm.

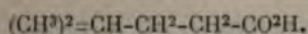
A. VALEUR.

Expériences sur la synthèse de l'acide camphorique (1^{re} partie); **William Henry BENTLEY** et **William Henry PERKIN** (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 46-67 ; 1.98). — Les auteurs ont essayé la synthèse de l'acide camphorique par la déshydratation d'un acide méthylisobutyloxyglutarique



Cet essai n'a pas réussi jusqu'ici; les auteurs publient les nombreux corps préparés au cours de ce travail.

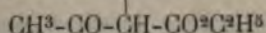
Acide isobutylacétique (2-méthylpentanoïque)



— Ce corps a été préparé au moyen de l'acide isobutylmalonique (rendement = 70 0/0).

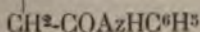
Le *bromoisobutylacétate d'éthyle (méthyl-2-bromo-4-pentanoate d'éthyle)* $\text{CH}(\text{CH}^3)^2\text{-CH}^2\text{-CHBr-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ prép. par action de PBr^5 et Br, puis de l'alcool sur l'acide précédent, bout à 100-103° sous 17 mm.

L'*acétylisobutylsuccinate d'éthyle (2-méthyl-6-heptanone-4.5-diméthylate d'éthyle)* $(\text{CH}^3)^2\text{CH-CH}^2\text{-CH-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ produit par



l'action du sodoacétylacétate d'éthyle sur le bromoisobutylacétate d'éthyle et bouillant vers 160° sous 25 mm., fut hydrolysé par HCl dilué. On obtient ainsi l'*acide isobutylsuccinique (2-méthylhexanoïque-4-méthylloïque)* fusible à 109°, dont le

dérivé anilidé $\text{CH}(\text{CH}^3)^2\text{-CH}^2\text{-CH-CO}^2\text{H}$ fond à 138-139°.

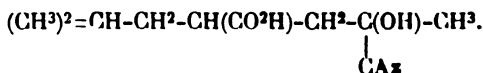


Quand on emploie pour hydrolyser l'acétylisobutylsuccinate d'éthyle, de l'acide chlorhydrique fort, le dédoublement se fait d'une manière différente et l'on obtient l'acide α -isobutyllevulique (*méthyl-2-heptanone-6-méthylolique-4*)

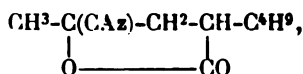


liq. b. à 190° sous 30 mm.; la *semicarbazone* de cet acide cétonique fond à 192° en se décomp.; elle est décomp. par HCl en régénérant l'acide; oxydé par l'hypobromite, l'acide isobutyllevulique fournit de l'acide isobutylsuccinique f. 109°.

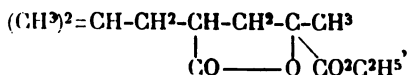
L'acide cyanhydrique se combine à l'acide isobutyllevulique pour donner l'acide α -isobutyl- $\gamma\gamma$ -oxycyanovalérique (*diméthyl-2.6-heptanol-2-nitrileméthylolique-4*)



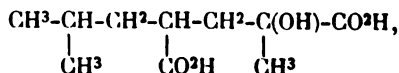
Ce comp. crist. avec 1 mol. d'eau, dans CH_3OH dilué et fond à 95-96°; distillé sous pression réduite (40 mm.), il se transforme en *olide*



fus. à 53°, b. à 178-180° sous 40 mm.; hydrolysé par HCl en sol. alcoolique, il fournit une *olide* (*2.6-diméthylheptanoate d'éthyle-4.2-méthylolide*)



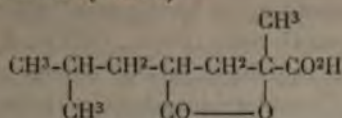
houil. à 290°. Ce comp., traité par la potasse alcoolique, fournit le sel de potassium de l'acide alcool correspondant (*2.6-diméthyl-2-heptanololique 4-méthylolique*)



L'éther diéthylique de cet acide perd de l'alcool quand on le distille à la pression ordinaire, en donnant l'olide b. à 290° dont il vient d'être question. Cette réaction se produit encore quand on traite cet éther par P_2O_5 , de sorte que l'obtention de l'acide camphorique (ou d'un isomère) ne peut être réalisée par ce moyen.

L'action de la potasse fondante sur l'acide donne de l'acide isobutylsuccinique.

L'olide de l'acide méthylisobutyl-oxy-glutarique (2.6-diméthylheptanoïque-4.2-méthylolide)



s'obtient le plus facilement en traitant l'acide correspondant par $\text{CH}^3\text{-COCl}$; elle fond à 80° , est insol. dans l'eau, le benzène froid, la ligroïne.

Les auteurs indiquent ensuite la prép. du *di-isobutylmalonate d'éthyle* $[(\text{CH}^3)_2\text{CH-CH}^2]^2\text{C}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2$ par l'action du bromure d'isobutyle sur l'isobutylmalonate d'éthyle sodé. Cet éther bout à $245\text{-}255^\circ$.

L'acide correspondant (diméthyl-2.2-heptane diméthylolique-4.4) fond à $145\text{-}150^\circ$ en se décomp., il est sol. dans l'alcool et la ligroïne chaude, insol. dans l'eau et le benzène. La chaleur le transforme en acide *diisobutylacétique* (2.6-diméthylheptane-5-méthylolique) $\text{CH}^3\text{-CH-CH}^2\text{-CH-CH}^2\text{-CH-CH}^3$, liq. b. $225\text{-}230^\circ$ sous 730 mm.

Le chlorure de cet acide bout à 95° ; la *diisobutylacétanilide*, prep. par l'action du chlorure sur l'aniline, cristallise dans le pétrole léger (b. $100\text{-}120^\circ$) et fond à 111° .

La *diisobutylacétoparatoluidide* fond à $140\text{-}141^\circ$.

La *diisobutylacétamide* crist. en aig. f. $120\text{-}121^\circ$.

Les auteurs indiquent un procédé de prép. de l'acide isobutylsuccinique par l'action de l'isobutylmalonate d'éthyle sodé sur le monochloracétate d'éthyle. On obtient ainsi l'*isobutyléthanetricarboxylate d'éthyle* (2-méthyl-4.4-diméthylolate d'éthyle-hexanoate d'éthyle) $\text{CH}^3\text{-CH-CH}^2\text{-C-CH}^2\text{-CO}^2\text{-C}^2\text{H}^5$, liq. bouil. à $170\text{-}180^\circ$

sous 25 mm.; cet éther fournit à l'hydrolyse un acide qui se décomp. à 180° en donnant l'acide isobutylsuccinique f. 109° . Le dérivé anilidé de cet acide fond à $138^\circ,5$; le dérivé anilé $\text{CH}^3\text{-CH-CO} \begin{array}{l} | \\ \text{CH}^2\text{-CO} \end{array} \text{AzC}^6\text{H}^5$, obtenu en chauffant le précédent à 200° , fond à 109° .

Dans la prép. de l'acétylisobutylsuccinate d'éthyle, il se forme de l'*α-bromo-di-isobutylacétate d'éthyle* $(\text{C}^4\text{H}^9)^2\text{CBr}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2$ qui, hydrolysé par la potasse alcoolique, fournit l'*acide α-oxidi-isobutylacétique* (2.6-diméthyl-4-heptanol-4-méthylolique) $(\text{C}^4\text{H}^9)^2\text{C}(\text{OH})\text{CO}^2\text{H}$,

fus. 123-124° et de l'acide *isopropyl-isobutylacrylique* (2.6-diméthyl-3-heptène-4-méthylolique) $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}=\text{C}(\text{CO}^*\text{H})\text{-CH}^2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, liq. b. 240-241°, probablement identique à l'acide amydecylénique (b. 241°, 5) obtenu par Borodin (*Berd.*, 1872, t. 5, p. 481) par oxydation de la di-isovaléraldéhyde, produit obtenu par la condensation de deux molécules d'isovaléraldéhyde sous l'influence du carbonate de potassium.

A. VALEUR.

Sur l'amidon soluble; A. WROBLEWSKI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2108-2110; 27.9.97). — Afin d'éviter les confusions antérieures entre l'amyloextrine et l'amidon soluble, l'auteur désigne par celui-ci le premier produit de transformation de l'amidon proprement dit. L'amyloextrine est un autre produit de transformation de l'amidon soluble; elle est colorée en rouge brun par l'iode et réduit faiblement la liqueur de Fehling, tandis que l'amidon soluble se colore en bleu pur et n'est pas réducteur.

La meilleure préparation de ce dernier corps consiste à traiter l'amidon de riz par KOH à 1 0/0. La solution filtrée, neutralisée par l'acide acétique, est précipitée par l'alcool. Le précipité est purifié par cristallisation dans l'alcool absolu fortement refroidi, et séché dans le vide.

Dans cette opération, il ne se forme aucune combinaison alcaline du genre de celles qu'ont obtenues Pfeiffer et Tollens.

La matière ainsi préparée est d'un blanc de neige, ne réduit pas la liqueur de Fehling et se colore en bleu pur par l'iode.

Elle prend également naissance dans l'action de la diastase, des acides et de l'eau à température élevée, sur l'amidon, mais cette action, beaucoup plus énergique, ne s'arrête pas au premier degré de transformation. D'ailleurs, la potasse à 10 0/0, chauffée au bain-marie avec de l'amidon, donne une solution qui réduit nettement la liqueur de Fehling.

Les transformations hydrolytiques, accomplies sous l'influence des ferments, pourraient, d'après cet exemple, se rattacher à deux groupes principaux; dans l'un, celles qui sont accélérées par l'addition d'ions H libres; dans l'autre, celles qui sont accélérées par les ions OH libres. Au premier groupe, appartient la fermentation pepsique; au second, la fermentation trypsique. La pepsine et la trypsine dédoublent les matières albuminoïdes, mais à des degrés différents; de même, l'amidon est beaucoup plus profondément dédoublé par la diastase et les acides que par les alcalis étendus.

H. COPAUX.

Sur la teneur de la tourbe en pentosanes ou matières productrices de furfurol et en autres hydrates de carbone; H. von FEILITZEN et B. TOLLENS (*D. ch. G.*, t. 30, 2571-2577, 22.11.97).

— On a fréquemment signalé la présence, dans le règne végétal, de pentosanes, c'est-à-dire de substances possédant la composition $C^5H^8O^4$ et dont l'hydrolyse donne naissance aux pentoses (arabinose, xylose, etc.).

L'arabinose et le xylose ont été, en plusieurs cas, isolés en substance et l'on a généralement admis que la formation de furfurol, par distillation d'une matière végétale avec ClH de densité 1,06, était une preuve de sa teneur en pentosanes. Cette conclusion ne doit pas être admise sans réserves, l'acide glucuronique, ses dérivés, et d'autres hydrates de carbone donnant du furfurol dans les mêmes conditions.

Les pentosanes, une fois formées, semblent peu décomposables; on les retrouve dans la terre humique et les auteurs en ont vérifié la présence dans la tourbe.

Tous les échantillons de tourbes, chauffés avec ClH très étendu, puis additionnés de phloroglucine et d'acide chlorhydrique concentré, donnent les réactions spectrales des pentosanes, et, par distillation avec ClH ($D = 1.06$), le furfurol est toujours obtenu.

Les parties supérieures de la tourbe, les moins décomposées, sont les plus riches en pentosanes, les couches profondes n'en contiennent pas.

La teneur en cellulose diminue également de haut en bas. Des hydrates de carbone hydrolysables ont été obtenus en traitant la tourbe par SO^4H^2 , à 130° , en autoclave.

Le dextrose, le mannose, le lévulose, le galactose ont été caractérisés en plusieurs cas. Les sirops obtenus dans cette opération, soumis à la fermentation pour décomposer les hexoses destructibles, étaient chauffés avec la phénylhydrazine acétique, mais l'osazone ainsi préparée, fusible à 130° , ne correspond pas à un pentose connu.

La masse brune, résultant de l'hydrolyse de la tourbe, est traitée par SO^4H^2 concentré. Du liquide, on extrait du sucrate de potassium, ce qui vérifie l'existence de la cellulose.

Enfin, la tourbe contient encore des matières humiques et ligneuses.

H. COPAUX.

Recherches de fermentation sur la tourbe; H. von FEILITZEN et B. TOLLENS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2577-2581; 22.11.97). — On sait que la tourbe, traitée par SO^4H^2 , donne naissance à des

hexoses capables de fermenter sous l'influence de la levure; ainsi a-t-on proposé, à différentes reprises, d'utiliser la tourbe comme matière première de la fabrication de l'alcool. Le rendement est d'environ 6 litres d'alcool pour 100 kilogs de tourbe, soit la dixième partie du rendement de l'amidon. On a remarqué en outre que cette quantité n'est pas proportionnelle à celle des hexoses, calculée d'après la liqueur de Fehling. Or, les auteurs ont fait observer, dans une communication précédente, qu'il se forme, outre les hexoses fermentescibles, une certaine quantité de pentoses incapables de fermentation alcoolique; ils ont exécuté une série de recherches en vue de confirmer cette cause de diminution du rendement.

Une partie de tourbe est traitée en autoclave par 10 parties de SO_4H^2 à 1 0/0; la solution filtrée est neutralisée par CO_3Ca , puis concentrée, additionnée de levure et enfin abandonnée à la fermentation. Le rendement est de 3,63 0/0 pour la tourbe brute, séchée à l'air; il s'élève à 4,84 0/0, si la matière est épuisée d'abord par AzH^3 et ClH étendu et si l'on opère la fermentation à 25°.

En déterminant la masse totale des hexoses existant avant la fermentation, puis celle des pentoses et de l'alcool formé, on obtient, par soustraction des pentoses, la quantité des hexoses fermentescibles. Le chiffre d'alcool concorde bien avec la teneur primitive en sucre, diminuée des pentoses, mais nullement avec la quantité totale de sucre dosée au Fehling.

Ce sont donc les hexoses qui fournissent l'alcool; les pentoses restent inaltérés et c'est à leur présence que le liquide fermenté doit son pouvoir réducteur. Aussi, dans la préparation de l'alcool à l'aide de la tourbe, doit-on considérer l'existence des pentosanes. Les couches supérieures les moins décomposées seront d'un rendement plus avantageux que les couches profondes, plus riches en carbone. D'ailleurs, on ne discute pas ici la possibilité ou les avantages de l'utilisation industrielle de la tourbe à la préparation de l'alcool.

H. COPAUX.

Sur l'action physiologique du gayacolate de pipéridine; F. W. TUNNICLIFFE (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 145). — Le gayacolate de pipéridine est, d'après les expériences de l'auteur, un tonique vasculaire très puissant.

A. VALEUR.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

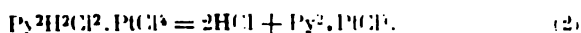
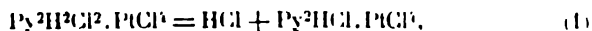
Sursaturation. Sa dépendance de la forme cristalline; NICOL (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 15, p. 397-404). — L'auteur se propose de démontrer la loi suivante : « Quand, dans les conditions de l'expérience, deux modifications allotropiques de la substance dissoute ou fondue peuvent exister, le phénomène de sursaturation ou de surfusion est possible ».

Le mot allotropique doit être ici entendu dans un sens plus large qu'on ne le fait d'ordinaire. Il s'étend, non seulement aux différentes formes amorphes ou cristallisées d'une même substance, mais aussi aux modifications cristallisées qui résultent de l'union de cette substance avec d'autres molécules libres (par ex. : eau de cristallisation).

L'auteur publiant ce mémoire, uniquement pour prendre date, se borne à donner à l'appui de sa proposition un certain nombre d'exemples de solutions sursaturées, dans lesquels il met en évidence l'existence simultanée de deux ou plusieurs formes allotropiques de la substance dissoute : hyposulfite de sodium, sulfate de sodium, borax, chlorure de baryum, acétate de plomb; azotates de potassium, d'ammonium, d'argent; acétanilide, hydroquinone, acétamide, acide malonique, résorcine, acide tartrique, acide citrique.

A. REGOURA.

Sur la constitution des combinaisons inorganiques (VIII; Alfred WERNER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 15, p. 123-143). — Ce mémoire est consacré à établir la constitution des composés qui prennent naissance dans la réaction d'Anderson. On donne ce nom à une transformation que subissent les chloroplatinates d'un certain nombre de bases organiques, transformation qui leur fait perdre successivement une et, finalement, deux molécules d'acide chlorhydrique. Ce fait a été observé d'abord pour la pyridine.

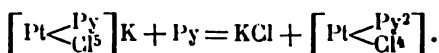


L'auteur se propose de démontrer que ces deux composés sont construits sur le modèle des composés ammoniacaux du platine, le

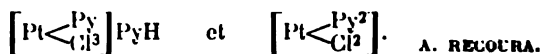
premier appartenant au type $\left[\text{Pt} \left\langle \frac{\text{AzH}^3}{\text{Cl}^5} \right\rangle \right] \text{K}$ et ayant par conséquent la constitution $\left[\text{Pt} \left\langle \frac{\text{Py}}{\text{Cl}^5} \right\rangle \right] \text{PyH}$, et le deuxième appartenant au type $\left[\text{Pt} \left\langle \frac{(\text{AzH}^3)^2}{\text{Cl}^6} \right\rangle \right]$ et ayant pour constitution $\left[\text{Pt} \left\langle \frac{\text{Py}^2}{\text{Cl}^6} \right\rangle \right]$. On sait que dans ces formules les atomes compris entre les crochets sont partie d'un radical complexe.

Il établit la constitution du composé (1) en montrant qu'on peut remplacer dans ce composé PyH par K, Rb, Cs, Na, Li, et obtenir des composés cristallisés qu'il décrit, du type $\left[\text{Pt} \left\langle \frac{\text{Py}}{\text{Cl}^5} \right\rangle \right] \text{K}$. Des mesures de conductibilité électrique viennent confirmer cette constitution.

Il établit la constitution du composé (2) en montrant que ce composé peut être obtenu par l'action de la pyridine sur les sels alcalins précédents.



L'auteur établit de façon semblable la constitution de deux composés analogues correspondants au chlorure platineux



Sur les poids moléculaires des corps solides; J. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. 34, p. 130-137; 14.2.98). — L'auteur déduit des expériences de M. Schröder et des siennes, que les volumes atomiques sont sensiblement les mêmes à l'état solide, liquide ou gazeux. La valeur normale du covolume, par contre, est sensiblement 2 fois plus petite à l'état solide qu'à l'état liquide. Ceci ne s'explique que si les molécules s'associent lorsqu'un corps se solidifie. Les données expérimentales conduisent généralement à admettre que les solides (corps organiques tout au moins) sont constitués par des molécules doubles. La loi d'Avogadro et celle de Mariotte seraient également applicables aux solides. Quant aux corps de la chimie minérale, les calculs sont moins rigoureux. D'après l'auteur, les sels binaires (dissociables en 2 ions) auraient des molécules doubles, tandis que les sels ternaires (dissociables en 3 ions) auraient des molécules simples. Ces résultats concordent assez bien avec ceux que M. Nernst, Küster, etc., ont obtenus par d'autres méthodes.

P. FREUNDLER.

Sur la pression osmotique et sur la dissociation électrolytique ; J. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 154-160; 14.2.98). — L'auteur a établi dans un précédent mémoire le théorème suivant : Tout corps, en se dissolvant dans l'eau, provoque une contraction qui ne dépend pas de sa nature et qui est proportionnelle à la concentration. Cette contraction est égale en moyenne à 13^{es},5 pour 1 mol.-gr. d'un non-électrolyte ou pour 1 gr. ion d'un électrolyte (*D. ch. G.*, t. 28, p. 2722, 2728 et 2925; t. 29, p. 1023). Il en résulte que le nombre des particules d'eau qui s'unissent à une molécule du corps dissous en produisant une contraction, est constant dans le cas d'un non-électrolyte et proportionnel au nombre d'ions dans le cas d'un électrolyte. — Ce dernier théorème peut être interprété de façon à concorder avec les théories de M. Van Thoff sur les pressions osmotiques. Il permet d'expliquer les abaissements anormaux des points de congélation que l'on observe lorsqu'on dissout un corps hydroxylé dans du benzène ; chaque molécule d'alcool serait combinée à plusieurs molécules du dissolvant, ou inversement. — Dans les solutions colloïdales, au contraire, les combinaisons avec contraction du dissolvant et du corps dissous n'existeraient pas. — Enfin, dans les solutions qui ne présentent pas d'anomalies tonométriques, 1 molécule du corps dissous ne s'unirait à la fois qu'à 1 molécule du dissolvant. — Cette théorie des combinaisons momentanées permettrait, d'après l'auteur, de donner une explication simple du rôle du dissolvant dans les réactions chimiques, de l'inversion des sucres ; enfin, elle rend inutile l'hypothèse d'Arrhénius (voy. le mémoire détaillé, *Wiedemann's Annalen*, t. 62, p. 499).

P. FREUNDLER.

Réponse à M. H. Jahn ; J. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 160-162; 14.2.98). — L'auteur répond à quelques critiques qui ont été formulées par M. Jahn (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2982) à propos du mémoire de M. Traube sur la pression osmotique et la dissociation électrolytique.

P. FREUNDLER.

Relations entre la saveur des acides et leur degré de dissociation ; Th. William RICHARDS (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 121-127; 26.2.98). — Il résulte d'expériences nombreuses effectuées par l'auteur que la saveur des acides est en relation intime avec leur degré de dissociation ; le goût pourrait même servir d'indicateur dans les titrations acidimétriques.

P. FREUNDLER.

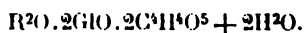
Sur les recherches de Baker relatives à la combinaison des gaz HCl et AzH^3 secs et à la densité de vapeur du sel ammoniac sec; S. GUTMANN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 299, p. 267-286, 12.1.98). — Baker a annoncé [*Bull.* (3), t. 14, p. 6] que les gaz HCl et AzH^3 ne s'unissent pas à froid quand ils sont *rigoureusement secs*; que, de plus, le sel ammoniac *parfaitement sec* fond à 350° une densité de vap. corresp. à une moléc. de 2 vol. — Ce sont ces assertions que l'auteur, sur la demande de V. Meyer, a voulu vérifier. Avant d'entreprendre ses expériences avec l'appareil de Baker, il a voulu s'assurer que P^2O^5 employé comme agent de dessiccation n'altère aucun des gaz. Or, AzH^3 est rapidement absorbé; ClH agit mais lentement sur P^2O^5 pour donner $3\text{PO}^3\text{H} + \text{POCl}^3$. Il a en conséquence desséché AzH^3 par KOH et par l'agent de dessiccation de Stas (oxydes de K et Ca) et HCl par P^2O^5 , en raison de son action très lente. Le mél. de gaz ainsi desséchés a donné de suite un enduit de AzH^4Cl qui n'augmente que plus lentement. Il s'ensuit que la dessiccation complète des gaz en question n'empêche pas leur combinaison, tout en influant sur l'énergie de la réaction. — D'autre part, AzH^4Cl parfaitement desséché s'est complètement dissocié à la température de l'anthraquinone en ébullition; la densité de la vapeur correspond bien à 4 vol.

L'auteur décrit minutieusement, avec figures à l'appui, les appareils employés pour ces recherches délicates. ED. WILLM.

Sur la valence du glucinium; Arthur ROSENHEIM et Paul WOGÉ (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 15, p. 283-318). — Dans ce mémoire les auteurs apportent un certain nombre d'arguments en faveur de la bivalence du glucinium :

1° Le glucinium forme avec les bioxalates des composés dont ils décrivent la préparation et les propriétés et qui sont des sels doubles ordinaires, tandis que les métaux trivalents donnent, dans les mêmes conditions, des combinaisons complexes qui ne sont pas des sels doubles;

2° Au contraire, le glucinium forme, comme les métaux bivalents, avec les bitartrates, des composés complexes qui ne sont pas des sels doubles.



Les métaux trivalents ne donnent pas naissance à ces composés complexes.

3° Tandis que les oxydes Al^2O^3 , Cr^2O^3 et Fe^2O^3 donnent des combinaisons complexes avec les paramolybdates, dans les mêmes conditions, la glucine n'en donne pas;

4° La glucine donne, avec les solutions de bisulfites alcalins, des sels doubles cristallisés $K^2O, 2GlO, 3SO^2 + 9H^2O$ ce que font la plupart des métaux bivalents, tandis que les métaux trivalents n'en donnent pas;

5° Les auteurs ont déterminé le poids moléculaire du chlorure de glucinium par la méthode d'ébullition, en prenant comme dissolvant la pyridine. Le nombre trouvé correspond à la formule $GlCl^2$.

A. RECOURA.

Sur les combinaisons du platine et du tellure; ROESSLER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 15, p. 405-411). — L'auteur décrit deux combinaisons cristallisées ayant pour composition $PtTe^2$ et $PtTe$.

Il obtient la première en fondant ensemble du Pt et un excès de tellure finement mélangés. On enlève ensuite l'excès de tellure par ébullition avec une solution concentrée de potasse.

Cette combinaison, fondue dans des conditions convenables, perd un atome de tellure et se solidifie ensuite en donnant naissance à des cristaux qui ont pour composition $PtTe$.

L'auteur admet l'existence d'une troisième combinaison Pt^2Te se produisant dans des conditions analogues à la précédente. Mais il n'a pu l'isoler à l'état de pureté.

A. RECOURA.

Les hydrates du platino-cyanure de magnésium et leur solubilité; HELLMUTH, Baron BUXHØVDEN et TAMMRANN (*Zeit. anorg. ch.*, t. 15, p. 319-327). — Quand on chauffe progressivement des cristaux de platycyanure de magnésium au sein d'une dissolution saturée dans l'intervalle de 0 à 100°, on constate que les cristaux, d'abord rouges, se transforment d'abord en cristaux jaunes, puis ceux-ci en cristaux vert clair, et enfin ceux-ci en cristaux blancs. Ces colorations correspondent à quatre hydrates différents. Le 1^{er} contient de 6,9 à 6,6 H^2O , le 2^e 5 H^2O , le 3^e 4 H^2O , le 4^e 2 H^2O . Les auteurs décrivent minutieusement les conditions dans lesquelles s'accomplissent ces phénomènes et établissent les courbes de solubilité de ces quatre hydrates

A. RECOURA.

Dosage volumétrique de l'acide azoteux et autres corps oxydables par l'eau oxygénée; E. RIEGLER (*Bull. Soc. sc. de Bucarest*, 1897, p. 513). — Ce procédé repose sur la réaction suivante : $AzO^2H + H^2O^2 = H^2O + AzO^3H$. L'appareil employé est

l'azotomètre de Knop-Wagner, légèrement modifié. On détermine d'abord le volume d'oxygène que H^2O^2 peut dégager (elle ne doit pas titrer plus de 1 à 1,2 0/0, soit environ 8 volumes), puis celui qu'elle dégage en présence de l'acide azoteux. La différence des deux volumes correspond à l'oxygène qui s'est fixé sur AzO^2H et permet de doser celui-ci.

Cette méthode est également applicable au dosage des sels de protoxyde de fer.

La décomposition de H^2O^2 est obtenue, soit au moyen de MnO^2K et SO^2H^2 , soit à l'aide de AzO^2Ag et KOH .

E. E. BLAISE.

CHIMIE ORGANIQUE.

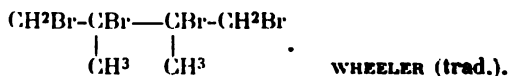
Sur quelques dérivés du 2.3-diméthylbutane; H.-L. WHEELER.

— On a tenté de préparer un dérivé tribromé du 2.3-diméthylbutane par substitution directe de Br à H dans le 2.3-dibromo-2.3-diméthylbutane.

Un tel dérivé tribromé présenterait un certain intérêt à cause de la possibilité de le transformer en nitrile, puis en acide camphorique.

Mais au lieu de ce dérivé tribromé, c'est un tétrabromo-diméthylbutane qui a été obtenu; ce corps fond à 139-140° et paraît identique avec celui préparé par Bouchardat (*C. R.* t. 74, p. 810) et obtenu également par Mariuza (*Journ. Soc. Phys. Chim. R.* t. 21, p. 435).

Par l'action d'une molécule de potasse sur le 2.3-dibromo-2.3-diméthylbutane, on obtient le 2.3-diméthyl-1.3-butanediène et non le 3-bromo-2.3-diméthyl-1-butène; l'huile ainsi obtenue donne avec le brome un tétrabromure qu'on a trouvé dentique au tétrabromure formé par bromuration du 2.3-dibromo-2.3-diméthylbutane; le dérivé tétrabromé est donc le 2.3-diméthyl-1.2.3.4-tétrabromobutane, soit



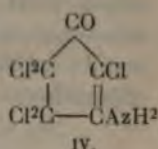
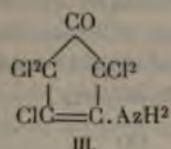
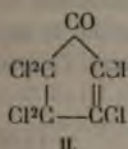
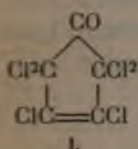
Sur l'acétylène diiodé; G. de CHALMOT (*Am. chem. Journ.* t. 49, p. 877; 15.12.97). — L'acétylène diiodé C_2I_2 s'obtient faci-

lement en traitant par I une sol. d'acétylène dans KOH. Le ppté blanc est recrist. dans le benzène. Il se présente sous la forme d'aiguilles blanches, f. à 82°.

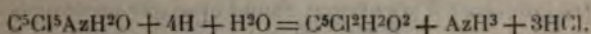
P. FREUNDLER.

Action de AzH^3 sur l'hexachloro-céto-cyclopentène fus. à 28°; Th. ZINCKE et A. RHODE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 299, p. 387 à 382; 12,1.98). — L'hexachlorocétopentène fus. à 92° donne avec AzH^3 une *amide* qui est celle de l'acide fourni par l'action des alcalis sur la chloropentacétone fus. à 28°; AzH^3 détermine donc une transposition moléculaire; quant à la modif. f. à 28°, elle ne donne pas d'amide mais un composé très stable que Zincke et Küster ont envisagé comme un chloropyridone (*Bull.*, t. 5, p. 634).

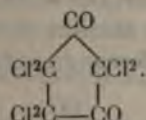
Si la cétone fus. à 28° est exprimée par la form. I ou par la form. II, le dér. ammoniacal est représenté par III ou par IV, car l'expérience montre que le reste AzH^2 occupe la position *méta* à l'égard de CO :



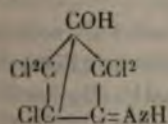
Le dérivé ammoniacal résiste à l'action de HCl conc., de Az^2O^3 , de AzO^3H . — La réduction par $SnCl^2$ donne un composé $C^5Cl^5AzH^2O$, d'après l'équation :



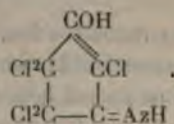
Le chlore transforme ce produit de réduction en *hexachloro-dicéto-cyclopentane*



La transposition moléc. du dérivé amidé conduit avec les formules III et IV au dérivé

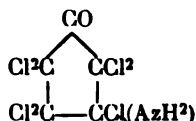


ou

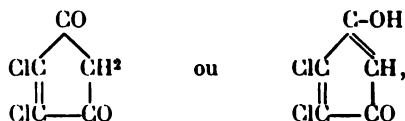


Les réactions de l'amidé justifient la formule IV et par suite la formule II pour la cétone fus. à 28°.

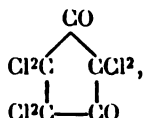
Amidopentachlorocéto-cyclohexène $C^5Cl^5(OH)(AzH)$. — On l'a préparé par action de AzH^3 sec sur la cétone en sol. benzénique refroidie à 0° , évaporant après 12 heures la solution séparée d' AzH^4Cl et faisant cristalliser le résidu dans le benzène chaud. Lamelles rhombiques ou rhomboédres fus. à 118° ; par cristallisation dans l'eau chaude ou dans AzO^3H ou HCl chaud, longues aiguilles fus. à 127° . — Par l'action de Cl sur la sol. acétique, on obtient, après 12 heures de repos, l'*amidoheptachlorocétone*



qui cristallise en prismes clinorh. fus. à 72° et distillant à 165° , sous 30-33 mm. Cette heptachloramidocétone est remarquable par sa stabilité. Les acides HCl et SO^4H^2 conc. sont sans action, même à chaud. KOH ne l'attaque que très lentement à l'ébullition; KOH alcoolique en sépare KCl mais sans donner de prod. définis. L'action de $SnCl^2$ transforme la penta- comme l'hexachloramide ou *di-chloro-dicéto-cyclopentène*,



Lamelles jaunâtres d'apparence rhombique par cristallisation dans le benzène chaud, ou tables clinorh. par évaporation de la sol. benzénique, fus. à 116.2° (on a obs. une fois 116°), sol. dans l'alcool, peu dans l'eau et dans l'éther. Les acides et les agents oxydants sont sans action sur ce corps; le chlorure d'acétyle ne donne pas de dér. acétylé. Le chlore le transforme en *hexachlorodicétone*



gros cristaux incolores fus. à 70° , sol. dans l'ac. acétique étendu et dans le benzène. $SnCl^2$ ramène cette dicétone à l'état de dichlorodicétone. Traitée en sol. benzénique par AzH^3 , elle fournit l'*amide di-chloracétyl-tétrachloropropionique* $CHCl^2-CO-CCl^2-CCl^2-COAzH^2$, qui se sépare en aiguilles; elle cristallise dans l'eau chaude en aiguilles ou en petits cristaux rhomboédriques fus. à $155-156^\circ$; l'ac.

azotique chaud l'abandonne en prismes volumineux. — KOH double l'hexachlorodiacétone en *ac. trichloracrylique*, HCl et *ac. dichloracétique* (ce dernier n'a pu être isolé). L'*ac. trichloracrylique* cristallise en prismes ou en tables fus. à 74-75°. — L'*amide* $C^3Cl^2O^2AzH^3$, traitée en sol. acétique par $SnCl^2$, donne l'*amide dichloracétyl-dichloracrylique* $CHCl^2-CO-CCl=CCl-COAzH^3$ fus. à 190° identique avec celle décrite par Zincke et Rubinowitsch.

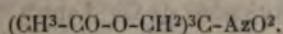
Dissoute dans SO^4H^2 conc. et chaud, cette amide fournit l'*imide* C^3CH^2OAzH qui cristallise dans l'alcool chaud en aiguilles fus. à 203° [Zincke et Fuchs, *Bull.* (3), t. 12, p. 155]. ED. WILLM.

Dérivés nitrosés aliphatiques; O. PILOTY (*D. ch. G.*, t. 31, p. 218; 14.2.98). — Partie historique (Voir le mémoire suivant).

Dérivés nitrosés aliphatiques; O. PILOTY et O. RUFF (*D. ch. G.*, t. 31, p. 221; 4.2.98). — Ils ont été obtenus par oxydation des dérivés $R-AzH-OH$; ce sont des corps blancs qui, à l'état dissous ou fondus, prennent une coloration bleue intense. Ils sont volatils sans décomposition et leur vapeur possède une odeur d'essence de moutarde. Ils fournissent avec SO^4H^2 et le phénol des combinaisons qui, par neutralisation au moyen d'un alcali très étendu, donnent des colorations intenses variant du bleu au violet.

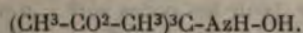
Seuls, les corps dans lesquels l'azote est liée à un atome de carbone tertiaire ont tendance à fournir des dérivés nitrosés.

Triacétyl-nitro-isobutylglycérine tertiaire



— Obtenue par action de l'anhydride acétique sur la glycérine correspondante; prismes fusibles à 74-75°.

Triacétyl-isobutyl-β-hydroxylamine



— On réduit le dérivé précédent par l'amalgame d'Al, en présence d'éther, et on transforme en oxalate. Celui-ci cristallise en aiguilles fusibles à 95° avec décomposition; il renferme $1/2 H^2O$.

Nitrosotriacétylisobutylglycérine $(CH^3-CO^2-CH^2)^3C-AzO$. — On l'obtient en oxydant par le mélange sulfo-chromique la solution éthérée de l'hydroxylamine précédente. Fond à 73° en un liquide bleu qui se décompose au-dessus de 110°, cristallise en longues aiguilles. L'ébullition avec l'eau l'altère à peine.

Triacétylnitropentanol tertiaire $(CH^3-CO^2-CH^2)^2(CH^3-CH^2)C-AzO^2$.

— Son dérivé diacétylé bout à 168° sous 22 mm.

Diacétylnitrosopentanol $(\text{CH}_3\text{-CO}^2\text{-CH}^3)_2(\text{CH}_3\text{-CH}^3)\text{C-AzO}^2$. — On opère comme précédemment. Feuilletts prismatiques incolores, f. 71-72°.

Diacétylnitrobutanediol $(\text{CH}_3\text{-CO}^2\text{-CH}^3)_2(\text{CH}_3)\text{C-AzO}^2$. — Bouil à 158° sous 20 mm. et cristallise en longues aiguilles fusibles à 27-28°.

Diacétylnitroso-isobutylglycol $(\text{CH}_3\text{-CO}^2\text{-CH}^3)_2(\text{CH}_3)\text{C-AzO}$. — Obtenu par la méthode générale. Aiguilles incolores, f. 53°. Se décompose au-dessus de 140°.

Les amines, l'hydroxylamine, l'hydrazine et la phénylhydrazine réagissent sur les dérivés nitrosés précédents. E. E. BLAISE.

Recherches sur les acides dibromosucciniques; W. LOSSEN. (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 300, p. 1 à 5; 25.1.98). — Dans son étude sur la décomposition des dibromosuccinates par l'eau, Kekulé envisage deux modes de réaction, soit substitution de OH à Br, soit élimination de HBr :

I. $\text{C}^4\text{H}^4\text{Br}^2\text{O}^4 + \text{H}^2\text{O} = \text{HBr} + \text{C}^4\text{H}^5\text{BrO}^5$ (ac. bromomalique).

II. $\text{C}^4\text{H}^4\text{Br}^2\text{O}^4 = \text{HBr} + \text{C}^4\text{H}^3\text{BrO}^4$ (ac. bromomaléique).

III. $\text{C}^4\text{H}^4\text{Br}^2\text{O}^4 + 2\text{H}^2\text{O} = 2\text{HBr} + \text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6$ (ac. tartrique).

IV. $\text{C}^4\text{H}^4\text{Br}^2\text{O}^4 = 2\text{HBr} + \text{C}^4\text{H}^2\text{O}^4$ (ac. acétylène-dicarbonique).

Les trois premières réactions peuvent se passer simultanément, mais I a lieu principalement avec le sel de Na; II avec le sel de Ba et III avec le sel de Ag (aussi de Cu d'après W. Lossen). Quant à la réaction IV, elle n'a pas été observée par Kekulé, mais l'auteur a montré qu'elle s'effectue par l'action d'un excès de NaOH sur le sel de Ba [*Bull.* (3), t. 10, p. 968]. Une autre réaction, non signalée par Kekulé, est la production d'aldéhyde. — L'étude entreprise par l'aut. et ses collabor. (voir les notes suiv.), a montré que les réactions II et III se produisent par l'ébull. avec l'eau des sels de Na, K, Ba, Ca, sans que la nature du métal entraîne de différence; ce qui a le plus d'influence, c'est la quantité d'eau employée. Quant à la production de l'ac. bromomalique (I), les auteurs ne l'ont jamais constatée. ED. WILLM.

Décomposition des dibromosuccinates neutres par l'eau; Ern. REISCH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 300, p. 5 à 31; 25.1.98). — L'auteur expose la marche suivie dans une longue série d'expériences pour établir les conditions dans lesquelles se produisent les div. réactions, qu'elle est l'influence relative des bases réagissantes sur

l'ac. dibromosuccinique, et l'influence de la dilution. Les expériences ont été faites à l'ébullition et à froid. Nous devons nous borner à donner ici un extrait des tableaux résumant ces expériences. — L'ac. isodibromosuccinique est plus rapidement décomposé que l'ac. dibromé; ce dernier prend dans les mêmes circonstances plus de Br et cet acide fournit par suite plus d'ac. $C^4H^3BrO^2$, si l'on admet que Br restant est sous cette forme dans le résidu. La réaction fournissant de l'aldéhyde est moins marquée pour l'ac. dibromé que pour l'ac. isodibromé. La prod. d'ac. tartrique est plus forte pour l'ac. dibromé, pour une dilution au 1/100^e; pour une dilution au 1/20^e, elle est la même dans les deux cas. Comme pour la décomposition des ac. dibromés par l'eau bouillante [Lossen et Riebensahm, *Bull.* (3), t. 18, p. 437], la décomp. par les bases donné, avec l'ac. dibromé, principalement de l'ac. mésotartrique, et, pour l'ac. iso-, de l'ac. paratartrique.

Décomposition par les bases à l'ébullition.

NOMBRE d'expériences (1).	Br éliminé %.	100 p. $C^4H^3Br^2O^4$ sont déc. d'après les réactions			100 p. d'ac. tartrique produit renferment :	
		1.	2.	3.	Ac. para.	Ac. méso.

Acide dibromosuccinique.

Dilution au 1/100 ^e , moy. de 7 exp...	90.0	19.9	32.7	39.0	24.9	75.1 (2)
Dilution au 1/20 ^e , moy. de 3 exp...	76.9	46.1	25.2	27.0	20.6	79.4

Acide isodibromosuccinique.

Dilution au 1/100 ^e , moy. de 8 exp...	94.1	11.8	58.0	28.0	62.6	37.4
Dilution au 1/20 ^e , moy. de 3 exp...	86.6	26.9	45.7	27.6	61.6	35.4

NOTA. — 1. Form. d'ac. bromomaleïque (ou bromofumarique pour l'ac. *iso*); 2. Form. d'aldéhyde; 3. Form. d'ac. tartrique.

(1) Sels de Na, K, Ba, Ca.

(2) Seul, le sel de Ca s'écarte notabl. de la moy. et a donné 13.7 0/0 d'ac. *para* et 86.3 d'ac. *méso*.

Décomposition à froid.

NUMÉROS des expériences.	BASE.	DILUTION.	durée en jours.	Br éliminé %.	acide tartrique.
<i>Acide dibromosuccinique.</i>					
23	Na	200	180	9.65	"
25	Ca	100	150	11.6	"
27	Ca	40	150	20.0	"
29	Ca (1)	20	150	34.2	3.3
40	Eau	200	160	24.5	"
<i>Acide isodibromosuccinique.</i>					
31	Na	200	102	86.9	17.1
34	Ca	100	90	70.1	17.0
35	Ca (1)	100	90	93.0	22.7
39	Ca (1)	20	90	78.8	22.6
43	Eau	200	28	54.8	8.3
(1) Avec add. d'acétate de Ca qui, dans tous les cas, active l'élimin. de Br.					

ED. WILLM.

Sur le soi-disant acide bromomalique; Erich MENDTHAL (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 300, p. 31 à 39; 25.1.98). — Kekulé a signalé cet acide comme un des produits de l'ébull. du dibromosuccinate de sodium avec l'eau; néanmoins, il restait des doutes relatifs à son identité possible avec l'ac. bromomaléique. Les recherches de l'auteur tendent à établir que l'acide en question est l'acide bromomaléique.

ED. WILLM.

Remarques sur le bromomaléate de sodium acide; W. RIEBENSAHM (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 300, p. 40-42; 25.1.98). — Ce sel cristallise en mamelons hémisphériques ou en aiguilles étoilées renfermant 1 moléc. H²O ou en agrégations hémisphériques anhydres. Les circonstances dans lesquelles se produisent ces divers cristaux sont mal définies.

ED. WILLM.

Nouvelle méthode de préparation de l'acide glycérique; M. ZINNO (*Il. Piria*, 1897, p. 65). — On chauffe dans une grande capsule, en ayant soin que la température ne dépasse pas 100° : 200 gr. de glycérine, 200 gr. H²O et 100 gr. de minium, en ajoutant de temps à autre quelques gouttes de HAzO³. Dès que le minium est entièrement décoloré, on filtre bouillant, on lave le ré-

sidu à l'eau chaude et on concentre au bain-marie. On traite alors par un léger excès de H^2SO^4 pour éliminer Pb, puis on neutralise exactement avec de l'eau de Ba pour éliminer toute trace d'acide et on concentre dans le vide.

Le rendement est excellent.

G. F. JAUBERT.

Séparation des deux modifications tautomériques de l'éther acétylacétique; Robert SCHIFF (*D. ch. G.*, t. 31, p. 205-208; 14.2.98). — L'auteur aurait réussi à séparer les 2 modifications tautomériques de l'éther acétylacétique en se basant sur les principes suivants : à la température ordinaire, l'éther acétylacétique est constitué par un mélange équimoléculaire des 2 formes. Si l'on traite ce mélange par la quantité correspondante d'un corps susceptible de se combiner aux deux modifications (benzylidène-aniline), on obtiendra une combinaison mixte, une sorte de racémique. En employant seulement la moitié de la quantité calculée, la benzylidène-aniline se combinera avec la modification la plus susceptible de réagir. — L'expérience a donné les résultats suivants : en chauffant des quantités équimoléculaires d'éther acétylacétique et de benzylidène-aniline, on obtient un produit $\text{C}^{10}\text{H}^{21}\text{AzO}^2$, cristallisé en paillettes blanches fusibles à 93° , solubles dans le benzène. — Avec 1 mol. de benzylidène-aniline et 2 mol. d'éther acétylacétique, le produit est constitué par une masse cristalline blanche fusible à 103° , possédant la même formule. Enfin, si l'on opère en présence de quelques gouttes de pyridine, on obtient au contraire un 3^e isomère, sous la forme d'une poudre cristalline blanche fusible à 78° . — Les 3 modifications ont même poids moléculaire. La 1^{re} et la 3^e se transforment facilement dans la 2^e sous l'influence de la chaleur, de l'alcool, etc. — Les 2 premières sont solubles dans les alcalis et donnent une coloration rouge avec FeCl^3 , la 3^e est insoluble et ne donne pas cette réaction. Les 3 modifications sont stables à la lumière et à la température ordinaire.

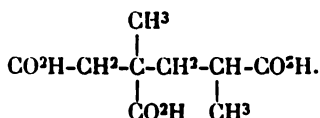
P. FREUNDLER.

Sur le poids moléculaire de la lactimide; G. M. RICHARDSON et Maxwell ADAMS (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 129-133; 26.2.98). — Le poids moléculaire de la lactimide a été déterminé par la méthode cryoscopique en solution acétique. Il correspond à la formule double $(\text{CH}^3\text{CHAzH.CO})^2$.

P. FREUNDLER.

Synthèse d'un isomère de l'acide camphoronique; Samuel Barnett SCHRYVER (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 68-71; 1.98). — Cet

isomère est le *2.4-diméthylhexanedioïque-4-méthylloïque*



l'acide camphoronique étant l'acide triméthyltricarballoylique. La synthèse de ce composé a été effectuée par l'action du méthylacrylate d'éthyle sur le méthylmalonate d'éthyle sodé; le produit de la réaction est ensuite traité par l'iodacétate d'éthyle et hydrolysé. Cet acide est sirupeux; traité par AzO^3H fort, puis par l'eau, il fournit un dérivé hydroxylé $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^7$ f. 137° . A. VALEUR.

Sur les acides camphoronique, camphoranique et β -oxycamphoronique; J. BREDT (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 299, p. 131 à 160; 22.12.97). — L'auteur rappelle, dans l'introduction, les faits qu'il a signalés antérieurement, avec les réflexions théoriques qui s'y rattachent [not. *Bull.* (3), t. 12, p. 565; t. 14, p. 1466; t. 15, p. 135] et dont quelques-unes trouveront leur place dans la partie expérimentale.

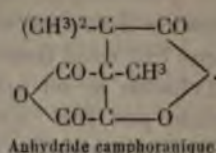
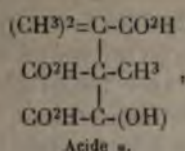
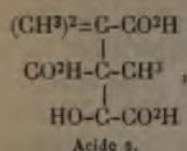
Anilide anhydrocamphoronique. — L'action de l'aniline sur les chlorures α et β anhydrocamphoroniques donne, comme on l'a déjà indiqué, la même *anilide*, f. $202-203^\circ$. — Les chlorures anhydrocamphoroniques donnent par l'action de Br^2 deux dér. bromés, l'un peu sol. dans l'éther et cristallisable en prismes clinorh. (mes. de M. Fock) f. à 168° et donnant par l'action de H^2O de l'ac. camphoranique, f. à $209-210^\circ$, exempt d'ac. β -oxycamphoronique; l'autre, très sol. dans l'éther, donnant par l'action de H^2O de l'ac. β -oxycamphoronique à côté d'ac. camphoranique (par suite sans doute de la prés. du 1^{er} chlorure bromé). Kachler a obtenu, par l'action de Br^2 sur l'ac. camphoronique, les ac. α et β oxycamphoroniques (l'ac. camphoranique est la lactone de l'ac. α instable).

L'auteur a déjà décrit l'ac. bromanhydrocamphoronique et ses deux éthers monométhyliques, α et β (*Bull.*, t. 14, p. 1467).

L'éther α $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{Br}$ $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{C}) \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO}^2\text{CH}^3 \end{array}$ fond à 100° et distille à 177° (15 mm.);

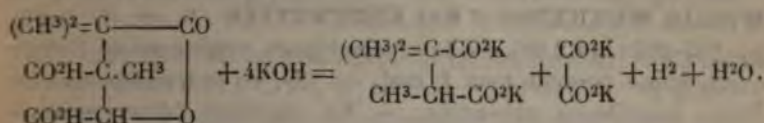
il cristallise dans l'éther en prismes orthorh. pyramidés (mes. de Fock); l'éther β crist. en tables orthorh. f. à 142° , peu sol. dans l'éther et se dédoublant par distillation dans le vide en CH^3Br et *anhydride camphoranique* $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^5$ f. à $136-137^\circ$ et dist. à 175° (10 mm.). La distillation de l'ac. α et celle de l'ac. β -oxycampho-

ronique fournit le même anhydride, sans doute après transposition de l'ac. β en ac. α , acides qu'on peut envisager comme des stéréoisomères :



L'auteur donne les détermin. cristallographiques des deux éthers méthyliques déjà décrits de l'ac. camphoranique (*loc. cit.*). L'éther diméthylique crist. en prismes pyramidés orthorh.; l'éth. monométhylique, en sphénoèdres orthorh. hémiedres.

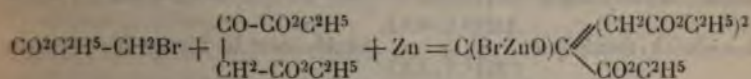
Transform. des ac. camphoranique et oxycamphoronique en ac. triméthylsuccinique. Elle a lieu par l'action de KOH en fusion, d'après l'équation :



Elle est tout à fait semblable à la transf. de la lactone α -oxydiméthylcarballylique en ac. diméthylsuccinique asym.

ED. WILLM.

Synthèse de l'acide citrique ; William TREVOR-LAWRENCE (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 457; 4.97). — Cette nouvelle synthèse consiste à faire réagir le bromacétate d'éthyle sur l'oxalacétate d'éthyle en présence du zinc



et à décomposer par l'eau le produit de la réaction ; on obtient ainsi du citrate triéthylque.

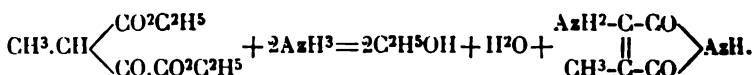
A. VALEUR.

Sur la fixation du cyanogène sur les éthers maloniques sodés ; Wilhelm TRAUBE (*D. ch. G.*, t. 34, p. 191-194; 14.2.98). — Lorsqu'on sature du cyanogène une solution alcoolique de malonate d'éthyle sodé, celle-ci s'échauffe notablement en se colorant en rouge et finit par laisser déposer un sel de Na cristallin, rouge, soluble dans l'alcool et qui répond sensiblement à la

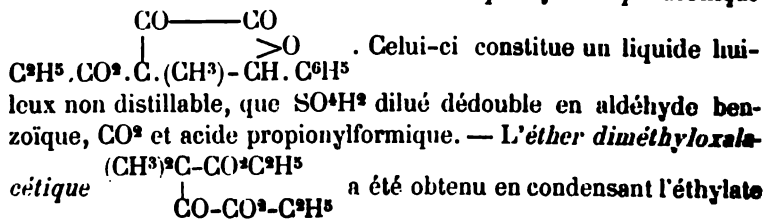
formule $AzH=C-CN a(CO^2C^2H^5)^2$. H^2O décompose ce sel à chaud en le transformant en un nouveau produit, $C^{12}H^{14}O^6Az^2Na^2$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles brunes, peu solubles dans H^2O , et que HCl dilué transforme en un *anhydride* $C^{12}H^{12}O^6Az^2$. — Si l'on chauffe le sel primitif avec $NaOH$ diluée, et qu'on sursature ensuite par HCl après refroidissement, on obtient un *acide* $C^8H^8O^8Az^2$; aiguilles jaunes solubles dans l'alcool, décomposables par les alcalis. La *phénylhydrazine* transforme cet acide en un produit brun, cristallisé, fusible à 210° . — L'action de l'iode de méthyle sur le sel rouge primitif donne naissance à une sorte d'anhydride du dérivé diméthylé, $C^{14}H^{16}O^6Az^2$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes fusibles à 150° . L'auteur poursuit l'étude de ces corps.

P. FREUNDLER.

Sur les homologues supérieurs de l'éther oxalacétique; Wilhelm WISLICENUS et Max KIESEWETTER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 194-200; 14.2.98). — Les homologues supérieurs de l'éther oxalacétique perdent tous 1 mol. de CO , en se transformant en éthers maloniques substitués. — En chauffant l'éther méthyl-oxalacétique avec AzH^3 alcoolique à 110° , en vase clos, on obtient l'*imide aminocitraconique* sous forme d'aiguilles jaunes fusibles à 230° , solubles dans l'éther et l'alcool, insolubles dans H^2O



L'eau et les alcalis bouillants décomposent complètement cette imide. Avec l'éther éthyloxalacétique, on obtient de même l'*imide amidoéthylmaléique* $\begin{array}{l} AzH^2.C-CO \\ || \\ C^2H^5.C-CO \end{array} AzH$ sous la forme de cristaux jaunes fusibles à 204° . — L'éther méthylloxalacétique se combine molécule à molécule à l'aldéhyde benzoïque sous l'influence du gaz HCl en donnant naissance à l'*éther cétophénylhomoparaconique*



de sodium avec le propionate d'éthyle en présence d'éther, et en ajoutant ensuite à la masse un excès de CH_3I . Il se dépose une quantité notable du dérivé sodé de l'éther méthylloxalacétique qu'on sépare de la couche étherée; celle-ci abandonne par évaporation l'éther diméthylloxalacétique qui bout sans décomposition à $130-136^\circ$ sous 20-23 mm., et à $225-230^\circ$ sous la pression normale. Il n'est pas coloré par FeCl_3 . NaOH alcoolique dédouble cet éther en acide isobutyrique et oxalique. L'ammoniaque alcoolique et l'aniline agissent d'une façon analogue à chaud en donnant respectivement de l'oxamide et de l'oxanilide. — Avec la phénylhydrazine au bain-marié, on obtient une *hydrazone*,

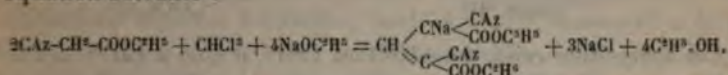
$$\text{C}^2\text{H}_5 \cdot \text{CO}^2 - \text{C} = \text{Az} \cdot \text{AzHC}^6\text{H}^5$$

$$\text{C}^2\text{H}_5 \cdot \text{CO}^2 - \text{C}(\text{CH}_3)^2$$

qui cristallise en paillettes blanches fusibles à 91° , solubles dans l'alcool et l'acide acétique. Cette hydrazone ne se transforme en pyrazolone dans aucune condition. Sa solution dans SO^4H^2 est colorée en violet intense par FeCl_3 .

P. FREUNDLER.

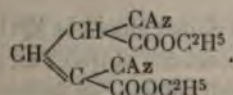
Sur quelques dérivés de l'acide glutaconique (II); G. ERRERA (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, p. 393-412; 30.11.97). — L'auteur a essayé de condenser l'éther cyanacétique avec le chloroforme. — La réaction marche en opérant en sol. dans l'alcool absolu, d'après l'équation suivante :



Il se forme donc NaCl , $\text{C}^2\text{H}_5\text{OH}$ et l'éther sodé de l'ac. α - γ -dicyanglutaconique. — Ce dernier est peu soluble dans H_2O . Si on le fait crist. dans l'alcool, il retient une mol. d'alcool de cristallisation; si on le fait crist. dans H_2O , il retient 2 mol. d' H_2O de crist. F. 265° avec décomposition.

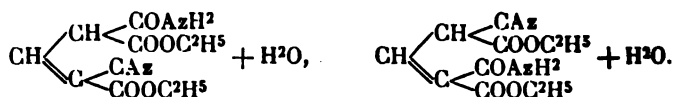
Le sel de Ca = $\text{Ca}(\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{Az}^2\text{O}^4)^2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Si on dissout l'éther sodé dans très peu d' H_2O et que l'on ajoute HCl , il se dépose l'éther glutaconique libre :



L'éther diéthylique de l'ac. α - γ -dicyanglutaconique se présente sous forme de feuilletés jaunâtres, crist. dans C^6H^6 et F. $178-179^\circ$. — Si l'on fait bouillir cet éther avec de l'alcool, il se transforme en une nouvelle combinaison blanche qui répond à la formule

$C^{14}H^{16}Az^2O^6$, fond à 160° sans perte d' H^2O et peut être crist. dans l'eau bouillante ou dans l'ac. acétique. — Cette combinaison $C^{14}H^{16}Az^2O^6$ a pris naissance par addition de $2H^2O$, mais il résulte de ses propriétés que les deux groupes CAz n'ont pu être transformés en $CO.AzH^3$, mais qu'un seul groupe a subi cette transformation. — L'auteur n'a pu encore préciser d'une façon définitive où la deuxième mol. d' H^2O s'est fixée, aussi propose-t-il les deux formules suivantes pour expliquer la constitution de la subst. $C^{14}H^{16}Az^2O^6$:

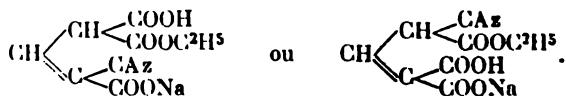


L'auteur admet, comme la plus vraisemblable, la première de ces deux formules.

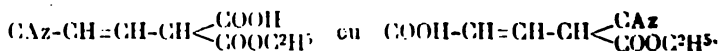
Si on dissout dans H^2SO^4 la comb. $C^{14}H^{16}Az^2O^6$, il y a dégagement de chaleur et d' AzH^3 et on peut précipiter par addition d' H^2O l'éther diéthylique de l'acide α - γ -cyanoglutaconcarbonique, qui répond à l'une des deux formules suivantes :



Cet acide-éther crist. dans H^2O ou C^6H^6 , il fond à 191° ; son sel de Na répond à la formule : $C^{14}H^{12}AzO^3Na + 2H^2O$. — On obtient ce même sel de Na en traitant par 1 mol. de NaOH en sol. aq. la comb. $C^{14}H^{16}Az^2O^6$ jusqu'à cessation du dégagement d' AzH^3 . — Si l'on prend 2 mol. de NaOH, il se forme un sel disodique qui, traité par HCl ou CH^3COOH donne un sel monosodique, de l'ac. α - γ -cyanoglutaconcarbonique :

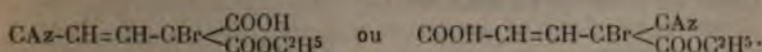


Ce sel est peu soluble dans l'alcool et H^2O . — Si l'on dissout ce sel de Na dans H^2SO^4 concentr. et que l'on précipite par H^2O , on obtient l'ac. correspondant, mais il se décompose aussitôt en perdant CO^2 et en donnant l'ac. α - γ -cyanocarboxylvinylacétique :



Cet éther est en crist. prism. F. 179° .

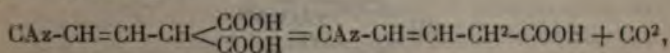
Le Br forme l'un des deux dérivés bromés :



L'éther éthylique de l'ac. α -bromo- α - γ -cyanocarboxylvinylacétique est en crist. blancs.

Si l'on traite l'éther non bromé par 1 mol. KOH, il se forme un sel dipotassique avec élimination d'une mol. d'alcool.

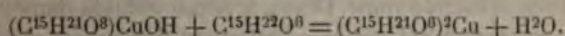
Ce sel est décomposé par HCl mais l'ac. correspondant est aussitôt décomposé avec dégagement de CO^2 en donnant l'ac. γ -cyanvinylacétique :



Crist. prism. F. 185-195°.

G.-F. JAUBERT.

Sur les dérivés cuivriques de l'éther dicarboxyglutaconique; Wilhelm WISLICENUS (*D. ch. G.*, t. 31, p. 140-143; 14.2.98). — L'éther dicarboxyglutaconique forme 2 dérivés cuivriques, l'un neutre, l'autre basique. — Le *sel neutre* $(\text{C}^{15}\text{H}^{21}\text{O}^8)^2\text{Cu}$ s'obtient en mélangeant une solution alcoolique à 15 0/0 de l'éther avec une solution aqueuse d'acétate de cuivre. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles verdâtres, fusibles à 176°. La solution alcoolique est colorée en violet foncé par FeCl^3 . — Le *sel basique* $(\text{C}^{15}\text{H}^{21}\text{O}^8)\text{Cu.OH}$ se prépare en précipitant le dérivé sodé de l'éther dicarboxyglutaconique par un excès d'acétate de Cu. On le purifie par des lavages à l'alcool méthylique froid. Prismes bleuâtres, f. à 195°, solubles dans l'alcool éthylique. Coloration violette avec FeCl^3 . Ce sel se transforme dans le sel neutre lorsqu'on le broie avec 1 mol. d'éther dicarboxyglutaconique et qu'on chauffe le tout au bain-marie :

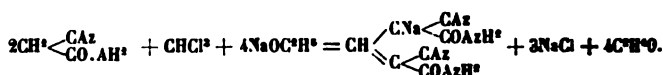


L'auteur admet que, dans ces sels, l'atome métallique est relié à l'oxygène. Les solutions alcooliques de l'éther dicarboxyglutaconique sont colorées d'une façon beaucoup plus intense par FeCl^3 que les solutions benzéniques, tout comme dans le cas de l'éther acétylacétique.

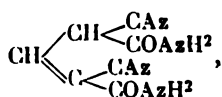
P. FREUNDLER.

Condensation de la cyanacétamide avec le chloroforme (II); G. ERRARA (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, p. 412-416, 30.11.97). — La

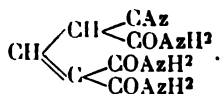
cyanacétamide de même que l'éther cyanacétique, réagit avec CHCl_3 en présence de NaOC^2H^5 :



Dans ce cas, la combinaison sodée indiquée dans l'équation ci-dessus semble ne pas être stable en présence d' H^2O et n'a pu être isolée à l'état pur. Si l'on traite cette comb. sodée impure par HCl , on obtient l' α - γ -dicyanglutaconamide absolument pur :



Crist. en aiguilles ou feuillets jaunes (dans H^2O) fusibles avec décomposition au-dessus de 280° . — En dissolvant la dicyanglutaconamide dans H^2SO^4 concentr. et précipitant par H^2O . Il y a saponification partielle et l'on obtient l' α -carboxyl- γ -cyanglutaconamide.

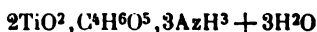


Cette dernière comb. est crist. en feuillets jaunes ; elle est peu sol. dans l'eau et l'alcool.

G.-F. JAUBERT.

Sur une combinaison de l'acide titanique avec l'acide malique ; Georges BERG (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 15, p. 328-330). —

En versant une dissolution d'acide malique ou d'un malate dans une dissolution aussi neutre que possible de chlorure de titane, on obtient un ppté crist. blanc, de composition $2\text{TiO}^2.\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^5 + 6\text{H}^2\text{O}$. A peu près insoluble dans l'eau, à peine soluble dans les acides étendus, ce corps n'est que très lentement décomposé par l'eau de baryte. L'auteur le considère comme un acide complexe. Dans une atmosphère d'ammoniaque, il donne la combinaison

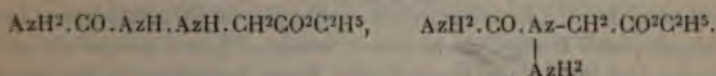


qui, à l'air, perd une molécule d'ammoniaque.

Quelques autres acides organiques donnent également des précipités dans les solutions de chlorure de titane. Mais ces précipités sont amorphes.

A. RECOURA.

Sur l'acide hydrazino-acétique; Wilhelm TRAUBE et E. HOFFA (*D. ch. G.*, t. 31, p. 162-169; 14.2.98).—L'acide hydrazino-acétique $\text{AzH}^2.\text{AzH}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$ a été obtenu par réduction de l'acide *isonitraminacétique* $\text{AzO}^2.\text{AzH}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$; on le purifie en le combinant à l'aldéhyde salicylique (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2729), puis on décompose cette combinaison par SO^4H^2 dilué. — L'acide hydrazinoacétique cristallise en aiguilles fusibles à 152° avec décomposition, solubles dans H^2O , insolubles dans les dissolvants organiques. Les sels métalliques sont instables, tandis que le *chlorhydrate* et l'*iodhydrate* peuvent être isolés. Ce dernier cristallise en prismes. — L'*éther éthylique* se présente sous la forme de paillettes fusibles à 153° , solubles dans H^2O et l'alcool bouillant. Son *dérivé dibenzoylé* $(\text{C}^6\text{H}^5\text{CO})^2.\text{Az}.\text{AzH}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ cristallise en aiguilles fusibles à 113° , solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène. — Le cyanate de K réagit sur le chlorhydrate de l'éther précédent, en solution aqueuse, en donnant un mélange de deux isomères :



On les sépare au moyen du benzène bouillant dans lequel le 1^{er} est moins soluble. L'*éther carbamidohydrazoacétique* cristallise en fines aiguilles fusibles à 122° , solubles dans H^2O . Il réduit la liqueur de Fehling à chaud et ne s'unit pas à l'aldéhyde benzoïque. — L'*éther de l'acide amidohydantoïne carbonique* $\text{AzH}^2.\text{CO}.\text{Az}(\text{AzH}^2).\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, obtenu par évaporation des eaux-mères benzéniques, se présente sous la forme de prismes fusibles à $70-74^\circ$. Il ne réduit que très lentement la liqueur de Fehling et s'unit à l'aldéhyde benzoïque en donnant naissance à une combinaison cristallisée en aiguilles fusibles à 150° . — Si l'on chauffe avec SO^4H^2 dilué le produit brut de l'action du cyanate de K sur l'éther hydrazinoacétique on obtient de l'*aminohydantoïne* $\text{CH}^2.\text{Az}-\text{AzH}^2$

| $\begin{matrix} >\text{CO} \\ \text{CO}-\text{AzH} \end{matrix}$; le *chlorhydrate* de cette base cristallise en prismes

durs fusibles avec décomposition vers 203° , solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. — La combinaison avec l'aldéhyde benzoïque se présente sous la forme d'aiguilles solubles dans l'alcool bouillant, fusibles à 244° . — En chauffant un mélange équimoléculaire d'acide hydrazino-acétique et d'isosulfocyanate de phényle avec de la potasse, on obtient l'acide *phénylthioaminohydantoïque*, $\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}.\text{CS}.\text{Az}(\text{AzH}^2).\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$, sous forme d'aiguilles fusibles à 135° , solubles dans l'alcool. Le sel de K cristallise en

prismes solubles dans l'eau, et la *combinaison benzylidénique* en paillettes fusibles à 245°, solubles dans l'acétone, peu solubles dans l'alcool et dans H²O. — La *phénylthio-amidohydantoïne* CH³.Az-AzH³

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \cdot \text{Az} \cdot \text{AzH}^3 \\ | \\ \text{CO} - \text{Az} - \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$$
 s'obtient en chauffant l'acide précédent avec

H²O à 100°; paillettes jaunâtres fusibles à 165°. — La *méthylthiohydantoïne* fond à 120°.

P. FREUNDLER.

Sur les formals ou dérivés méthyléniques de quelques alcools polyatomiques et acides du groupe des sucres; K. WEBER et B. TOLLENS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 299, p. 316-340; 12.1.98). — Ces recherches font suite à celles publiées antérieurement par Schultz et Tollens et Henneberg et Tollens [*Bull.* (3), t. 16, p. 447; t. 18, p. 26 et 27]. — Elles ont montré que les ac. en général sont moins aptes que les alcools à donner de semblables dérivés; ce qui tient sans doute à la présence du carboxyle, ou du groupement lactonique quand il s'agit de lactones; celles-ci fixent moins de méthylène que les acides eux-mêmes. Pour constater l'introduction de CH², les auteurs chauffent le composé avec HCl (D = 1,19) étendu de son vol. d'eau et une petite quantité de phloroglucine; il se produit un trouble et il se sépare des flocons orangés, réaction déjà constatée sur la formaldéhyde par Ad. Baeyer et Ter-Meer et par Tollens et Counciler.

Diméthylène-dulcite C⁶H¹⁰(CH²)²O⁶. — On l'obtient en dissolvant la dulcite (10 gr.) dans l'aldéhyde formique (20 gr. à 40 0/0) et y faisant passer un courant de HCl en refroidissant; elle fond à 244-245°. Elle renferme encore 2OH, car elle donne un *dibenzozate* (C⁶H⁵O)⁴(CH²)².(C⁷H⁵O²)² qui cristallise dans l'alcool chaud en aiguilles fus. à 228-231°, fort peu sol. dans l'eau, plus dans CHCl³. Le *diacétate de diméthylène-dulcite* C⁴H⁸O⁴(CH²)(C²H³O²)² cristallise dans l'alcool additionné de CHCl³ en fines aiguilles fus. à 258-260°. — *Diméthylène-rhamnite* C⁶H¹⁰(CH²)²O⁵. Elle cristall. dans l'eau, ou par sublimation en aiguilles fus. à 138-139°, sol. dans l'alcool abs. et dans l'éther; [α]_D = + 8°,86 et + 9°,12. Elle renferme encore un OH, car elle donne un *monobenzozate* C¹⁵H¹⁸O⁶, qui cristallise dans l'alcool et fond à 136-137°. — *Lactone méthylène-rhamnonique* C⁸H⁸(CH²)²O³. Elle été préparée en chauffant doucement poids égaux de lactone rhamnonique (*Bull.*, t. 10, p. 534), d'aldéhyde formique (à 40 0/0) et de HCl conc. Elle cristallise dans l'eau en tables hexagonales microscopiques, fus. à 178-180°; [α]_D = 85°,4. Sa réaction est acide; elle se colore en jaune par un excès de soude

à chaud; elle réduit la liqueur de Fehling; neutralisée exactement, elle donne la *méthylène-rhamnonate de Na* cristallisé, $C^7H^{14}O^6Na$.

La *lactone rhamnohexonique* préparée suiv. les indications de E. Fischer et Tafel (fus. 168-169°) ne réagit pas avec la formaldéhyde et HCl. — *Lactone diméthylène- α -glucoheptonique* $C^7H^8(CH^2)^2O^7$. — Il paraît exister deux isomères: l'un, α , en fines aiguilles fus. vers 280°, sol. dans 200 p. d'eau; $[\alpha]_D = 69^{\circ}52$; l'autre β , fus. vers 230°; $[\alpha]_D = 101^{\circ}10$. Seul, α donne, quoique difficilement, les sels de l'*ac. diméthylène-glucoheptonique*; le sel de K cristallise en tables transparentes; le sel de Na en fines aiguilles. — *Méthylène-saccharine* $C^{12}H^{14}(CH^2)^3O^{10}$. Obtenue en chauffant p. égales de saccharine, de formaldéhyde et de HCl ($D=1,19$). C'est une masse blanche, cristallisable dans l'acétone en petites tables fus. à 139-140°, assez sol. dans l'alcool, peu dans l'eau; $[\alpha]_D = +22^{\circ}90$.

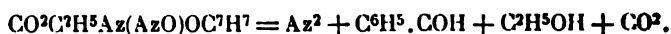
Ac. méthylène-tartrique $C^4H^4(CH^2)O^6$. Il s'obtient en petite quantité en chauffant à 150°, en tubes scellés, parties égales d'*ac. tartrique*, de formaldéhyde (à 40 0/0) et de HCl de $D=1,19$; il est cristallisable et sol. dans l'éther.

ED. WILLM.

Sur les isonitramines et leur dédoublement en acide hypoazoteux; A. HANTZSCH et A. SAUER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 299, p. 67-99; 8.12.97). — Il existe deux isom. $R.Az^2O^2H$: les *nitramines primaires* $R.AzH.AzO^2$ ou $R(AzOAz)OH$ et les *isonitramines* ou *nitrosohydroxylamines* $R.Az<\begin{smallmatrix} AzO \\ OH \end{smallmatrix}$ ou $R(AzOAz)OH$ (formes tautomériques). De même, il existe 2 isom. $H^2Az^2O^2$: la *nitramide* $H^2Az.AzO^2$, d'après Thiele [*Bull.* (3), t. 16, p. 438], ou $HOAz = AzOH$, d'après Hantzsch (*Bull.*, t. 18, p. 428), qu'on peut aussi envisager comme l'*ac. imidazotique* $HAz = Az<\begin{smallmatrix} O \\ OH \end{smallmatrix}$ ou $HAz - Az - OH$ ; et l'*ac. hypoazoteux* $HO.Az = Az.OH$ ou *nitroso-*

hydroxylamine $HAz<\begin{smallmatrix} AzO \\ OH \end{smallmatrix}$, forme interméd. entre l'*ac. hypoazoteux* (dihydrate antidiazoïque) et $HAzO$ (aldéhyde azoteux), c.-à-d. entre les formules di- et monomoléc. de l'*ac. hypoazoteux*. Après avoir développé ces points de vue et exposé les réactions qui conduisent à ces diverses formes, les auteurs passent à la partie expérimentale.

ETHERS DES ISONITRAMINES $R.Az \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{AzO} \end{smallmatrix}$. — *Ether nitrosoxyuréthane-benzylique* $CO^2C^3H^5.Az \begin{smallmatrix} OC^7H^7 \\ AzO \end{smallmatrix}$. La benzyloxyuréthane $CO^2C^3H^5.AzH.OCH^7H^7$ a été préparée par l'action de l' α -benzylhydroxylamine sur l'éth. chloroxycarbonique; elle est sol. dans l'éther, très peu dans l'eau et crist. en tables fus. à 31° . Traitée en sol. étherée refroidie à 0° par Az^2O^3 , elle donne le *dér. nitrosé*, composé assez stable pour être distillé dans le vide, à 106° (35 mm.), un peu sol. dans l'eau avec une couleur jaune. Les alcalis le dédoublent d'après l'équation :

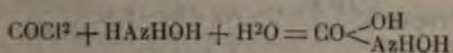


Le phénylsulfonylhydroxamate de benzyle $C^6H^5.SO^2.AzH.OC^7H^7$, préparé par l'action de l' α -benzylhydroxylamine sur le chlorure phénylsulphonique, crist. dans l'alcool en aiguilles fus. à 107° . Son *dér. nitrosé*, obtenu par l'action de Az^2O^3 , est une huile très instable.

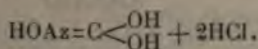
ISONITRAMINES LIBRES. — On a cherché à obtenir l'*isonitramine-uréthane* $CO^2C^3H^5.Az^2O^3H$ en traitant l'oxy-uréthane (*Bull.*, t. 12, p. 1165) par Az^2O^3 en sol. étherée; on a obtenu une huile très instable et se décomposant en CO^2 , Az^2 , H^2O et CH^3COH . — L'ac. acétylhydroxamique n'a pas fourni l'isonitramine corresp. mais des prod. de décomposition, sans même qu'on ait observé la formation d'ac. hypoazoteux; même résultat négatif avec l'ac. phénylsulfonylhydroxamique. — Enfin on a cherché à transformer la *diméthyl-oxy-urée* $(CH^3)^2Az.CO.AzHOH$ en une isonitramine $(CH^3)^2Az.CO.Az^2O^3H$. On a préparé d'abord le *chlorure de diméthylamidocarbonyle* $(CH^3)^2Az.CO.Cl$ par l'action de $COCl^2$ sur $AzH(CH^3)^2HCl$, d'après Gattermann (liq. dist. à 165°). Traité à 0° par une solution d'hydroxylamine, ce chlorure donne un produit présentant tous les caractères d'un acide hydroxamique, mais celui-ci n'a pu être isolé de sa solution. Par contre, on a obtenu son éther benzylique $(CH^3)^2Az.CO.AzHOC^7H^7$, la *diméthyl-oxybenzylurée*, dont le chlorhydrate a été analysé, en traitant le chlorure par l' α -benzylhydroxylamine. C'est une huile ne se concrétant pas à -15° . — La sol. résultant de l'action de AzH^2OH sur le chlorure doit donc renfermer la diméthyl-oxy-urée; ce qui le prouve encore, c'est la formation de *diméthyl-nitroso-oxyurée* ou *diméthylcarbonylisonitramine* $(CH^3)^2Az.CO.Az^2O^3H$ par l'action de Az^2O^3 à 0° . C'est une huile jaunâtre que l'éther enlève à la sol. aqueuse. Elle est soluble dans l'eau, à réaction très acide, décomposable par la chaleur et

par les alcalis, stable à l'égard des acides. L'action des alcalis la dédouble en CO^2 , $\text{AzH}(\text{CH}^3)^2$ et HKAz^2O^3 ; en effet la sol. donne avec AzO^3Ag un ppté d'hypoazotite d'argent.

Action de COCl^2 sur AzH^2OH ; acide carbonhydroxamique ou oxycarbanique (?). — Il devrait se former de la dioxy-urée $\text{CO}(\text{AzHOH})^2$ mais la réaction paraît être, même avec un excès d'hydroxylamine :



ou



Le produit formé, qui présente les réactions des ac. hydroxamiques, n'a pu être isolé, en raison de son instabilité. La sol. ne renferme pas de carbonate, car il ne se produit aucun trouble si l'on effectue la réaction en présence de baryte; il n'y a formation de CO^2Ba qu'à la longue ou à chaud. L'action de Az^2O^3 sur la sol. aq. décompose complètement le produit de CO^2 , Az^2O et H^2O ; mais si la réaction première a été faite avec une sol. dans le méthanol, on observe la formation d'ac. hypoazoteux.

Sur l'ac. HYPOAZOTEUX. — Hantzsch et Kaufmann ont annoncé que la décomposition de cet acide pouvait fournir de l'ammoniaque (*Bull.*, t. 18, p. 429); un examen plus attentif a montré qu'il n'en est pas ainsi. — Les auteurs confirment de même l'assertion de Thum que l'oxydation par MnO^4K transforme l'ac. hypoazoteux en ac. azotique.

Il se forme une certaine quantité d'ac. hypoazoteux lorsqu'on fait passer du gaz Az^2O^3 dans une sol. renfermant du méthylate de sodium et du chlorhydrate d'hydroxylamine. Sa production est plus abondante avec l'oxyurée. On obtient facilement cette dernière par un mélange équimoléc. en sol. alcool. de cyanate de K et de $\text{AzH}^2\text{OH.Cl}$ et évaporant à 50° la solution filtrée. ED. WILLM.

Sur l'isonitramine et l'acide nitroso-isobutyrique; M. GOMBERG (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 300, p. 59-81; 25.1.98). — Thiele et Heuser ont obtenu, par l'action de AzO^2H sur l'hydro-isobutyronitrile et sur l'éther de l'ac. correspondant, des nitrosamines très instables [*Bull.* (3), t. 16, p. 755]. C'est l'étude de ces réactions qu'a poursuivie l'auteur.

Une solution de 1 moléc. d'ac. hydrazo-isobutyrique, neutralisée par NaOH et additionnée de 2 moléc. de AzO^2Na , a été versée lentement dans HCl étendu et maintenu à 0° ; la nitrosamine se ppté

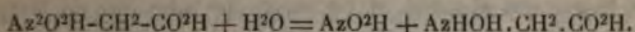
aussitôt. Séchée sur une plaque de porcelaine dégourdie, c'est une poudre cristalline jaune extrêmement explosible, souvent sans cause apparente, et s'altérant rapidement avec perte de Az^2O . Elle se dissout dans les alcalis très étendus et froids, et en est de nouveau pptée par HCl en aiguilles jaunes; mais elle se décompose par les alcalis et les sels alcalins avec dégag. de Az. D'après la quantité de gaz dégagée, on doit conclure que c'est l'ac. *dinitrosoisobutyrique* $(CH_3)_2C \begin{matrix} \searrow \\ CO^2H \end{matrix} - Az - Az - C \begin{matrix} \swarrow \\ CO^2H \end{matrix}$. Ce qui reste après le départ de Az^2 n'est pas de l'ac. nitroso-isobutyrique, mais un mélange équimolécul. d'ac. *oxyisobutyrique* et d'un acide $C^4H^6Az^2O^4$ ou $(CH_3)_2C \begin{matrix} \searrow \\ CO^2H \end{matrix} - Az \begin{matrix} \swarrow \\ OH \\ \searrow \\ AzO \end{matrix}$, acide *isonitramine-isobutyrique*. Il est

difficile à isoler du mélange et cristallise dans un mélange d'éther et de ligroïne en crist. transparents, f. à 94-95°. On obtient facilement son sel de Pb, $C^4H^6Az^2O^4 \cdot Pb + H^2O$, en ajoutant de l'acétate de Pb à une bouillie de nitrosamine et d'eau glacée. Le sel de Pb se dépose bientôt, en même temps qu'il y a dégagement d'Az. Dissous dans AzO^3H étendu et add. d'acétate de Na, ce sel se dépose en prismes. — Son eau mère fournit l'acide oxyisobutyrique. L'acide libre, obt. par le sel de Pb et H^2S , en présence d'éther, cristallise en cristaux orthorh. Le sel $C^4H^6Az^2O^4 \cdot K^2$ se ppté d'une sol. éthéro-alcool.; c'est un ppté cristallin. Le sel *diammonique* est un ppté amorphe qui devient crist. en se transf. en sel *mono-ammonique*. Le sel de Ag est un ppté amorphe, devenant cristallin. — L'ébullition de l'isonitramine-acide avec HCl produit un dégagement d'ac. azoteux et la solution, après neutralisation de HCl par NaOH, donne par évap. dans le vide un ppté crist. d'ac. *amidoxyl-isobutyrique* $(CH_3)_2C \begin{matrix} \searrow \\ CO^2H \\ \swarrow \\ AzHOH \end{matrix}$ qui crist. dans l'eau sous 2 modifications, l'une en rhomboèdres adamantins f. à 195-196°, l'autre en longs prismes ne fondant pas encore à 260°; il est insol. dans l'al., l'éther, etc. Cet acide paraît différent de celui décrit par Münch et qui fond à 168° [Bull. (3), t. 16, p. 853]. — L'ac. azoteux le convertit de nouveau en isonitramine.

Éthers de l'ac. nitroso-isobutyrique. — Ils fournissent des nitrosamines très explosibles qui peuvent se dédoubler en azote et éther nitroso-isobutyrique. L'éther méthylque $(CH_3)_2C(AzO)CO^2CH^3$ est une huile d'un jaune verdâtre qui devient d'un vert émeraude à chaud. Il se décompose à 80-90°. Insol. dans les alcalis et dans les acides, il se dissout avec une couleur verte dans les solvants orga-

niques; il réduit MnO_4K mais non AzO_3Ag ammoniacal et fournit la réaction de Liebermann. — Cet éther liquide est accompagné d'un polymère solide, fus. à 105° , $(C^5H^9AzO_3)^x$. — L'éther éthylique offre les caractères de l'éther méthyllique. ED. WILLM.

Synthèse de combinaisons azotées à l'aide de l'oxyde azotique; W. TRAUBE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 300, p. 81-128; 25.1.98). — Le bioxyde d'azote peut se fixer sur tous les composés qui donnent par l'action de Az^2O^2H des dér. isonitrosés, cétones, acides cétoniques, éthers maloniques, dér. nitro-aliphatiques, etc., etc. Cette fixation exige le concours d'un alcali, éthylate de Na ou soude alcoolique. Les dér. obtenus résultent de la fixation de Az^2O^2 (soit substit. de Az^2O^2H à H) sur un groupe $=CH-$, $-CH^2-$ ou CH^3 . Ce sont des *isonitramines*, différentes des nitramines de Franchimont, renfermant aussi le groupe Az^2O^2H , mais beaucoup moins stables. Ils sont identiques avec les dér. nitroso-hydroxylamidés. Ainsi, l'ac. isonitraminacétique obtenu par la réaction de AzO est identique avec celui qui résulte de l'action de AzO^2H sur l'ac. β -hydroxylaminacétique; la réaction inverse de cette dernière a lieu par hydrolyse



La présence de Az^2O^2H communique au dérivé un caractère acide et ce sont les sels de sodium des isonitramines qui fournissent la réaction initiale. Ces sels de Na sont stables quand ils sont secs, mais ils sont très altérables par l'humidité; les isonitramines libres sont beaucoup moins stables. L'auteur a déjà fait connaître quelques résultats de ces recherches [*Bull.* (3), t. 14, p. 163, 452; t. 16, p. 585 et 679]. — Les réducteurs acides transf. les dér. acides isonitraminés en ac. amidés. Les réducteurs alcalins ($Hg^{+}Na$) donnent au contraire des dér. diazoïques et des dér. hydraziniques (Traube et Longinescu, *Bull.*, t. 16, p. 1127; Traube et Hoffa, t. 18, p. 328).

Les dér. métalliques des nitroparaffines absorbent Az^2O^2 pour donner des isonitramines, dont le 1^{er} terme est $H^3C \begin{smallmatrix} AzO^2 \\ Az^2O^2H \end{smallmatrix}$ (nitrométhylisonitramine), très instables et dont les homologues sont en partie cristallisables. — Les cétones donnent toujours des *diisonitramines*, dans lesquelles les 2 groupes Az^2O^2H sont liés au même carbone, p. ex. $CH^3.CO-CH(Az^2O^2H^2)$ (*Bull.*, t. 14, p. 163, 452); en effet, l'hydrolyse dédouble ce composé en $CH^3.CO^2H$ et $CH^3(Az^2O^2H)^2$; de même, la diisonitramine de la cétone diéthylique est dédoublée en $C^2H^5.CO^2H$ et $CH^3.CH(Az^2O^2H)^2$ (*éthylidène-diiso-*

nitramine). — Pour les cétones, comme l'oxyde de mésityle ou la méthylisopropylcétone, dans lesquelles CO est uni à CH³ d'une part, à CH³ = d'autre part, c'est le groupe CH³ sur lequel porte la réaction qui, ici encore, conduit à la méthylène-diisonitramine. — L'acétophénone conduit facilement au même produit avec élimination de benzoyle. — Les dicétones-1.3 (benzoylacétone) ne donnent qu'une monoisonitramine. — Parmi les comp. qui, indépendamment des cétones, fournissent des di-isonitramines, se trouve le cyanure de benzyle (*Bull.*, t. 16, p. 588) et l'éther phénylacétique. — Les diisonitramines fournissent des éthers sous 2 modifications, l'une α incolore et cristallisant facilement; l'autre β jaune et cristallisant difficilement. — Les ac. minéraux dédoublent les diisonitramines en AzO²H et RHC(AzHOH) soit AzH²OH + RHC = AzOH (aldoximes; voir *Bull.*, t. 16, p. 679).

Prépar. des isonitramines. — On introduit le composé dissous dans l'alcool avec C²H⁵ONa dans un flacon de 2 lit. rempli de AzO et portant un bouchon avec un tube plongeant jusqu'au fond et un tube de dégagement qu'on tient fermé. Le flacon est relié à un appareil de Kipp, générateur de AzO; par une agitation continue, le gaz est absorbé et on ouvre le tube que de temps en temps pour permettre la sortie de Az²O qui accompagne AzO.

ACTION DE AZO SUR LES NITROPARAFFINES. — *Nitréthylisonitramine* CH³.HC(AzO²)Az²O²H. — Le sel de Na, fourni par le nitréthane en prés. de 2 mol. C²H⁵O.Na, est déliquescent mais donne des pptés avec CaCl², BaCl², CuSO⁴, AgAzO³. — Le sel de Ba CH³C(AzO²)Az²O²Ba se ppte en petites tables très peu sol.; sec, il détone par la chaleur. Les ac. minér. transf. ces sels en ac. éthyl-nitrolique avec dégag. de AzO. — *Nitropropylisonitramine*. Le sel de Na est déliquescent mais insol. dans l'alcool qui le ppte en fines aiguilles C²H⁵.CNa(AzO²)Az²O²Na. Sa sol. ppte les sels de Cu, Pb, Ba; mais ces sels sont explosibles. Dédoublement par les ac. en AzO et ac. propylnitrolique. — *Nitropentylisonitramine* C⁴H⁹.HC< $\begin{smallmatrix} \text{AzO}^2 \\ \text{Az}^2\text{O}^2\text{H} \end{smallmatrix}$. Le sel de Na est déliquescent, celui de Ba est un ppté qui renferme C³H⁷Az³O⁴Ba.

ACTION DE AZO SUR LES CÉTONES. — *Méthylène-diisonitramine* H²C(Az²O²H)². — On a vu dans l'introduction les circonstances nombreuses dans lesquelles se forme ce comp. Pour l'obtenir, le mieux est de partir de la combin. que forme AzO avec l'acétone en présence de soude alcoolique, combin. sodique que l'eau dédouble en ac. acétique et méthylène diisonitramine dont le sel de Na se sépare en crist. orthorh. durs, renfermant CH³(Az²O²Na)² + H²O. Les sels

de Ca, Ba, $(3H^2O)$, Pb (anhydre) sont des pptés amorphes devenant peu à peu cristallins. Ces sels sont explosifs. — Lorsqu'on remplace la soude par la potasse alcoolique pour obtenir le prod. d'addition de l'acétone, on obtient le *sel monopotassique* $CH^3(Az^2O^2H)Az^2O^2K$ qui se dépose sur les parois du vase en cristaux assez peu solubles dans l'eau. — La solution de la diisonitramine libre (sol de Pb traité par H^2S) donne avec AzH^3 le *sel d'ammonium* qui reste après évaporation et qui f. à 157° . — Le *sel d'aniline* est peu soluble. — L'*éther* $CH^3(Az^2O^2CH^3)^2$, obt. avec le sel de Ag, constitue un prod. huileux qui devient cristallin par le frottement; après crist. dans l'alcool, le prod. f. à 134° . C'est l'*éther* α qui se présente en cristaux orthorh. hémimorphes, très peu sol. dans l'éther, plus dans l'eau, l'alcool, etc. Les alcalis, les acides, le chlore sont sans action à 100° . — L'*éther* β , qui est sol. dans l'éther, reste après évaporation de celui-ci sous forme d'une huile jaune, qui cristallise dans l'eau en lamelles jaunes. — L'*éther éthylique* α $CH^3(Az^2O^2C^2H^3)^2$ ressemble à l'éther méthylique; il est plus sol. dans l'alcool et fond à 82° . — Les éthers β sont énergiquement décomposés par les alcalis et par les acides avec un vif dégagement de gaz et formation de formaldéhyde.

ETHYLIDÈNE-DIISONITRAMINE $CH^3.HC(Az^2O^2H)^2$. — S'obt. à l'aide de la diéthylcétone ou de la méthyléthylcétone en présence de C^2H^5ONa . Le produit immédiat est sans doute dans le second cas $CH^3-CO-C \begin{smallmatrix} CH^3 \\ (Az^2O^2Na)^2 \end{smallmatrix}$, que l'eau dédouble en CH^3CO^2H et éthylidène-diisonitramine disodée. Le *sel de Pb*, $CH^3HC(Az^2O^2)^2Pb$, se ppte en petits cubes incolores anhydres. Le sel de Ba est un ppté devenant cristallin à chaud. L'acide libre comme ses sels sont moins stables que les comp. méthyléniques. — L'*éther* α *diméthyléthylique* est en prismes orthorh. incolores, f. à 75° ; l'éther β , jaune, n'a pas été obtenu cristallisé.

Propylidène-diisonitramine $C^2H^5.HC(Az^2O^2H)^2$. — Obt. en partant de la méthylpropylcétone, elle ressemble à la précédente. Le *sel de Pb* renferme $C^2H^5.HC(Az^2O^2)^2Pb$. L'*éther méthylique*, obt. avec le sel d'Ag, crist. en tables clinorh. f. à 56° (on voit que le p. de f. s'abaisse avec l'homologie croissante).

Benzylidène-diisonitramine $C^6H^5.HC(Az^2O^2H)^2$. — Obt. avec l'éther phénylacétique. Le prod. immédiat de la réaction, sans doute $C^6H^5.C(Az^2O^2Na)^2CO^2C^2H^5$, se dédouble par l'eau et l'excès d'alcali avec sépar. de CO^2 et de C^2H^5OH . Après add. d'ac. acétique, la sol. donne, avec les sels de Ca, Ba, Pb, Ag, des pptés peu sol., des sels de la benzylidène-diisonitramine. Le sel de Ag,

traité par CH_3I ou $\text{C}^2\text{H}_5\text{I}$, paraît ne donner que les éthers α . L'éther diméthylque $\text{C}^6\text{H}_5\cdot\text{HC}(\text{Az}^2\text{O}^2\text{CH}^3)^2$, peu sol. dans l'eau chaude, assez sol. dans l'alcool, très sol. dans le benzène, crist. en petites pyramides orthorh. fus. à 152° . — L'éther diéthylique fond à 133° . Ces éthers ne sont que difficilement réduits par Hg^2Na ; mais la diisonitramine libre est convertie en benzalazine.

Isonitramine-benzoylacétone $\text{C}^6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{Az}^2\text{O}^2\text{H} \\ \text{COCH}^3 \end{smallmatrix}$. — La benzoylacétone ne fixe que difficilement AzO et exige la présence de 2 moléc. $\text{C}^2\text{H}_5\text{ONa}$; le produit formé est un sel de Na non déliquescent, ayant pour compos. $\text{C}^6\text{H}_5\cdot\text{COCNa}(\text{Az}^2\text{O}^2\text{Na})\text{COCH}^3$ et se comportant comme le prod. fourni par l'éther acétylacétique.

ED. WILLM.

Sur l'alcoylation des isonitramines des acides gras; H. SIELAFF (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 300, p. 129-134; 25.1.98). — *Acide méthylisonitraminacétique* $\text{CO}^2\text{H}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{Az}^2\text{O}^2\text{CH}^3$. — L'action de CH_3I sur l'isonitraminacétate d'argent fournit l'éther diméthylque $\text{H}^2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{CH}^3 \\ \text{Az}^2\text{O}^2\text{CH}^3 \end{smallmatrix}$ qui, après évaporation du dissolvant (alcool), reste sous forme d'une masse cristalline (éther α) imprégnée d'une huile jaune, sans doute l'éther β ainsi que tend à le montrer sa décomposition par AzH^3 . L'éther α cristallise dans l'alcool en fines aiguilles f. à 35° . Le contact prolongé avec AzH^3 alcoolique le convertit en amide $\text{CH}^3 < \begin{smallmatrix} \text{COAzH}^2 \\ \text{Az}^2\text{O}^2\text{CH}^3 \end{smallmatrix}$ qui crist. dans l'alcool abs. en cristaux fus. à 142° , sol. dans l'eau, l'acétone, peu dans l'éther. — Chauffé avec HCl étendu, l'éther diméthylque est converti en *acide méthylisonitraminacétique*, produit sirupeux incristallisable, ainsi que le sel de Na; le sel de K, $\text{CO}^2\text{K}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{Az}^2\text{O}^2\text{CH}^3$, crist. en lamelles sol. dans l'eau, peu dans l'alcool, détonant par la chaleur. Les autres sels, même celui de Ag, sont sol. dans l'eau.

Ac. éthylisonitraminacétique $\text{CO}^2\text{H}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{Az}^2\text{O}^2\text{C}^2\text{H}_5$. — Obtenu comme le précédent. Il est incristallisable; le sel de K est anhydre. — L'*acide benzylisonitraminacétique* est cristallisé et f. à 195° . — *Acide méthylisonitramine-propionique* $\text{CH}^3\cdot\text{HC} < \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{Az}^2\text{O}^2\text{CH}^3 \end{smallmatrix}$. — L'éther diméthylque, obtenu par méthylation de l'ac. isonitramine-propionique donne, par l'action de AzH^3 , l'amide $\text{CH}^3\cdot\text{CH}(\text{CO}^2\text{AzH}^2)\text{Az}^2(\text{O}^2\text{CH}^3)$, f. à 150° . Le sel de Na, $\text{C}^2\text{H}_7\text{Az}^2\text{O}^2\text{Na}$ est insoluble dans l'alcool. — L'amide méthylisonitramine-butyrrique fond à 126° ; le sel de Na, $\text{C}^5\text{H}_9\text{Az}^2\text{O}^2\text{Na}$ cristallise en grands

octaèdres peu sol. dans l'alcool. — Le méthylisonitramine-benzyl-acétate de méthyle $C^7H^7 \cdot CH \begin{smallmatrix} CO^2C^2H^5 \\ Az^2O^2CH^3 \end{smallmatrix}$ est sol. dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, etc., et f. à 82°.

ED. WILLM.

Sur le biuret et ses réactions; H. SCHIFF (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 299, p. 236-266; 22.12.97). — Ce mémoire est le développement de la note publiée dans le *Bull.*, t. 16, p. 948. ED. WILLM.

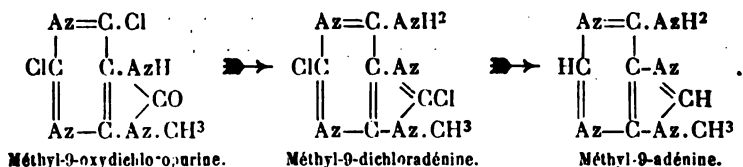
Sur quelques dérivés de la thio-urée; Rudolf ANDREASCH (*D. ch. G.*, t. 31, p. 137-139; 14.2.98). — L'auteur a préparé un certain nombre de thiohydantoïnes nouvelles en chauffant les thio-urées correspondantes avec les éthers chloracétiques ou bromopropioniques en solution alcoolique. Il précipite ensuite le produit par AzH^3 et il l'extrait au moyen de l'éther. La *n*-éthylthiohydantoïne $C^3H^8Az^2SO$ cristallise en aiguilles f. à 144°; la *n*- α -diéthylthiohydantoïne $C^7H^{12}Az^2SO$ fond à 41°; aiguilles très solubles dans l'alcool. La β -*m* éthyl-*n*-éthylthiohydantoïne $C^8H^{10}Az^2SO$; l'éthylallylthiohydantoïne $C^8H^{10}Az^2SO$ et l'éthylphénylthiohydantoïne $C^{11}H^{12}Az^2SO$ constituent des liquides visqueux; la dernière fournit une combinaison avec l'aldéhyde benzoïque qui cristallise en aiguilles incolores, f. à 90°. La β -méthyléthylphénylthiohydantoïne se présente sous la forme d'aiguilles fusibles à 107°.

Les acides thioparabaniques suivants ont été préparés en saturant de cyanogène une solution alcoolique de la thio-urée correspondante et en chauffant ensuite le produit avec HCl. Les acides thioparabaniques ont été transformés en acides parabaniques au moyen d'une solution alcoolique chaude d' AzO^3Ag . — L'acide éthylthioparabanique $C^3H^6Az^2SO^2$ cristallise en aiguilles jaune d'or, f. à 66°, et l'acide parabanique en aiguilles blanches, f. à 45°. — L'acide diéthylthioparabanique $C^7H^{10}Az^2SO^2$ se présente sous la forme de prismes jaunes, f. à 102°, et l'acide diéthylparabanique $C^7H^{10}Az^2O^3$ en aiguilles f. à 46°, solubles dans H^2O et l'alcool. — L'auteur a également préparé les composés suivants: Acide méthyléthylthioparabanique $C^6H^8Az^2SO^2$ (aiguilles jaunes, f. à 62°); acide méthyléthylparabanique f. à 44°. — Acide méthylallylthioparabanique $C^7H^8Az^2O^2$ aiguilles jaunes, f. à 52°; acide méthylallylparabanique $C^7H^8Az^2SO^3$ (aiguilles solubles dans H^2O , f. à 43°). — Acide éthylallylthioparabanique $C^8H^{10}Az^2SO^2$, aiguilles jaune d'or, f. à 54°; acide éthylallylparabanique $C^8H^{10}Az^2O^3$, aiguilles blanches, f. à 66°. Acide méthylphénylthioparabanique

$C^{10}H^8Az^2SO^2$ (tables hexagonales orangées, f. à 170°); *acide méthylphénylparabanique* $C^{10}H^8Az^2O^3$, paillettes f. à 148° . — *Acide éthylphénylthioparabanique* $C^{11}H^{10}Az^2SO^2$, paillettes jaune d'or, f. à 174° . — *Acide éthylphénylparabanique*, aiguilles blanches f. à 97° . — *Acide diphenylthioparabanique* $C^{15}H^{10}Az^2SO^2$, aiguilles bronzées, f. à 228° . — *Acide diphenylparabanique* $C^{15}H^{10}Az^2O^3$. — *Acide di-p.-tolylthioparabanique* $C^{17}H^{14}Az^2SO^2$, aiguilles bronzées, f. à 236° . — Les thio-urées disubstituées dissymétriques ne paraissent pas s'unir au cyanogène, c'est du moins ce qui se passe pour la phénylpipéridylthio-urée.

P. FREUNDLER.

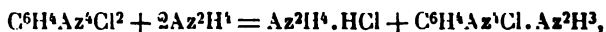
Sur une nouvelle synthèse de l'adénine et de ses dérivés méthylés; Emil FISCHER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 104-123; 14.2.98). — L'auteur effectue la synthèse de l'adénine en traitant l'amino-6-dichloro-2.6-purine par $POCl^3$ et en transformant ensuite la dichloradénine en adénine par réduction. Les mêmes réactions ont été appliquées aux méthyl-7-oxy-8-dichloropurine et méthyl-9-oxy-8-dichloropurine :



Dans le cas de l'adénine, les produits intermédiaires n'ont pu être purifiés. On chauffe 3 gr. d'amino-6-oxy-8-chloropurine-2 avec 90 gr. $POCl^3$ à 140° , en vase clos, jusqu'à dissolution complète, puis on chasse l'excès de $POCl^3$ dans le vide, et le résidu constitué par de la dichloradénine impure est ensuite réduit par HI ($d=1,96$) et PH^4I à une temp. de $40-60^\circ$. L'iodhydrate d'adénine cristallise par refroidissement. Rendement 65 0/0. — La *méthyl-9-amino-6-oxy-8-chloro-2-purine* s'obtient en chauffant la méthyl-9-oxydichloropurine avec AzH^3 alcoolique à 150° . Elle cristallise en aiguilles solubles dans les alcalis et les acides, peu solubles dans l'alcool et H^2O . Elle se décompose $>360^\circ$. Le *chlorhydrate*, l'*azotate* et le *sulfate* cristallisent en aiguilles ou en paillettes peu solubles dans H^2O . — $POCl^3$ réagit sur le composé précédent à 140° , en donnant de la *méthyl-9-amino-6-dichloro-2.8-purine*; prismes rhomboédriques, fusibles à 270° en se décomposant, solubles dans l'alcool chaud, peu solubles dans H^2O et les acides. Le *chlorhydrate* cristallise en prismes, le *chloraure* en aiguilles jaunes et le *sulfate* en paillettes peu so-

lubles. La réduction de la méthyl-9-amino-6-dichloro-2.8-purine, au moyen de HI et de PH⁴I fournit la méthyl-9-adénine fusible à 310°. — La synthèse de la méthyl-7-adénine a été effectuée de la même façon. La méthyl-7-amino-6-oxy-8-chloro-2-purine $C^6H^5Az^5ClO + H^2O$ cristallise dans AzH³ diluée en paillettes, qui se décomposent sans fondre à haute température. 1 p. de base se dissout dans 1,400 p. d'H²O bouillante et dans 1,000 p. d'alcool chaud. Le chlorhydrate et l'azotate cristallisent en paillettes. Le sel de Na est en aiguilles solubles dans la soude diluée. — La méthyl-7-amino-6-dichloro-2.8-purine est un peu plus soluble dans l'alcool et H²O. Aiguilles décomposables à 270°, insolubles dans les alcalis. Le chlorhydrate est en paillettes solubles dans l'acide chlorhydrique bouillant. Le chloraurate et le chloroplatinate constituent des poudres cristallines jaunes. — La méthyladénine cristallise en fines aiguilles, fusibles à 351°, solubles dans 29 p. d'H²O chaude, peu solubles dans l'alcool. Le chlorhydrate est cristallisé en tables solubles dans H²O, l'iodhydrate, le nitrate et le sulfate en prismes; le chloroplatinate constitue une poudre jaune, ainsi que le chloraurate; le dérivé argentique est en fines aiguilles solubles dans AzO³H. — Les 2 méthyladénines ont été transformées dans les méthylhypoxanthines correspondantes, au moyen de NaAzO² en solution sulfurique. La méthyl-9-hypoxanthine (méthyl-9-oxy-6-purine), non encore décrite, cristallise dans H²O en paillettes solubles dans les alcalis, fusibles à 390° avec décomposition. Le chlorhydrate est soluble dans H²O; le nitrate (prismes maclés), le chloroplatinate (aiguilles jaunes) et le chloraurate (paillettes jaunes) sont peu solubles. Le sel de Ba et celui d'Ag cristallisent en aiguilles. — La méthyl-7-amino-6-dioxy-2.8-purine s'obtient en chauffant la méthyl-7-amino-6-oxy-8-chloro-2-purine avec HCl à 130°; paillettes rhombiques, solubles dans AzH³, répondant à la formule $C^6H^7Az^5O^2 + H^2O$, fusibles à 320°, solubles dans les alcalis, peu solubles dans H²O et l'alcool. Le chlorhydrate, le nitrate et le dérivé sodé cristallisent en aiguilles. La base ne donne pas la réaction de la murexide. — A 90°, AzH³ alcoolique transforme la méthyl-7-dichloro-2.6-purine en méthyl-7-amino-6-chloro-2-purine $C^6H^6Az^5Cl$; fines aiguilles blanches, fusibles à 284° avec décomposition, peu solubles dans l'alcool et H²O. Le chlorhydrate et le nitrate sont solubles, le chloraurate et le chloroplatinate (cristaux jaunes) sont peu solubles dans H²O. HCl concentré transforme la méthylaminochloropurine en hétéroxanthine à 120°. HI ($d = 1,96$) et PH⁴I la réduisent à 60-70° en donnant de la méthyl-7-adénine. Rendement 80 0/0. La méthyl-7-diamino-2.6-pu-

rine prend naissance lorsqu'on chauffe la méthyl-7-dichloropurine avec AzH^3 à 14 0/0 vers 160° ; aiguilles fusibles à 390° avec déc., solubles dans H^2O et l'alcool. Les sels sont bien cristallisés et solubles dans H^2O (*chloroplatinate* et *chloraure* en aiguilles jaunes, *sulfate* en paillettes, *dérivé argentique* en aig. blanches, etc.). — La méthylamine réagit en solution alcoolique sur la méthyl-7-dichloro-2.6-purine en donnant la *méthyl-7-méthylamino-6-chloro-2-purine* $\text{C}^7\text{H}^8\text{Az}^5\text{Cl} + 2\text{H}^2\text{O}$, qui cristallise en rhomboèdres fusibles à 300° solubles dans H^2O . Le *chlorhydrate* (prismes), le *nitrate* et le *sulfate* (tables hexagonales) sont assez solubles. Le *chloraure* (aiguilles jaunes) et le *chloroplatinate* (tables) le sont moins. — L'action de l'hydrazine en solution aqueuse sur la méthyl-7-dichloro-2.6-purine donne naissance principalement à la *méthylhydrazinochloropurine*



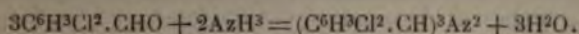
Aiguilles jaunes, peu solubles dans H^2O , l'alcool et AzH^3 , solubles dans les acides. Le *chlorhydrate* et le *sulfate* cristallisent en prismes et le *picrate* en aiguilles jaunes, peu solubles dans H^2O , fusibles à 162° avec décomposition. La base réduit les sels de Pt et de Cu. Il se forme dans la même réaction de l'*hydrazométhylchloropurine* $\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}^4\text{Cl} \cdot \text{AzH} \cdot \text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{Az}^4\text{Cl} + \text{H}^2\text{O}$; poudre cristalline, soluble dans les alcalis et les acides, peu soluble dans H^2O et l'alcool. Le *chlorhydrate* et le *sulfate* sont bien cristallisés et peu solubles dans l'eau.

P. FREUNDLER.

Action de la formaldéhyde sur l'ac. urique, K. WEBER et B. TOLLENS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 299, p. 340-346; 12.1.98). — En chauffant à $100-110^\circ$ de l'ac. urique avec de la formaldéhyde, sans HCl, les auteurs ont obtenu plusieurs combin. : 1° un produit d'addition cristallin, l'*ac. formaldéhydrique* $\text{C}^7\text{H}^8\text{Az}^4\text{O}^5$, obtenu avec 1 mol. ac. urique et 2 mol. formaldéhyde, il crist. dans l'eau; mais l'eau b. le décompose; 2° un ou plusieurs produits amorphes se transformant dans le précédent par ébull. avec l'eau. Il renferme 4 à 5 mol. d'aldéhyde pour 1 d'ac. urique. La formation de ces prod. d'addition porte à penser qu'il y a d'abord hydratation de l'aldéhyde formique. Du reste, la grande solubilité de l'ac. urique dans la formaldéhyde est digne de remarque. — L'*ac. formaldéhydrique* forme un *sel de Ba* $(\text{C}^7\text{H}^8\text{Az}^4\text{O}^5)_2\text{Ba}$, qui est un ppté amorphe ou gélatineux, ainsi que le *sel de Ca*.

ED. WILLM.

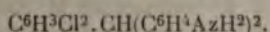
Recherches sur la 2.5-dichlorobenzaldéhyde; R. GNEHM et R. SCHUELE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 299, p. 347 à 367; 12.1.98). — Voir *Bull.* (3), t. 16, p. 1136. — En faisant digérer pendant quelques jours la dichlorobenzaldéhyde avec AzH^3 conc. de préférence en solution alcoolique, on obtient la 2.5-hexadichlorobenzamide d'après l'équation :



Elle est peu sol. dans l'alcool et dans l'éther, sol. dans CHCl^3 et dans l'acétone chaude, d'où elle se sépare en aiguilles soyeuses, fus. à 167° . — 2.5-dichlorobenzylidène- α -naphtylamine $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Az} = \text{CH}.\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^2$. Obtenue en chauffant 2 gr. de dichloraldéhyde avec 1^{er},6 de naphtylamine et de l'alcool abs., elle cristallise en aiguilles jaunes, fus. à $111-112^\circ$, peu sol. dans l'alcool froid, sol. à chaud dans l'alcool et dans le benzène. Elle est plus stable à l'égard des acides que la combin. anilidée. — Dinaphtolate de 2.5-dichlorobenzylidène $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^2.\text{CH}(\text{OC}^{10}\text{H}^7)^2$. On ajoute goutte à goutte 4 cc. d' HCl conc. à une sol. acétique froide de 2 gr. de dichloraldéhyde et de 3^{er},5 de β -naphtol. Cristallise dans l'ac. acétique bouillant en prismes incolores brunissant à 200° et fondant avec effervescence à 205° , insol. dans l'eau, sol. dans l'alcool, l'éther, le benzène. — 2.5-Dichlorothiobenzaldéhyde, $(\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}.\text{CSH})^x$, produite par l'action à froid de H^2S sur une sol. alcoolique de HCl et de dichloraldéhyde; elle forme un ppté amorphe fus. à $194-197^\circ$ par l'addition d'éther à sa sol. dans CHCl^3 .

Nitrile dichlorophénylglycolique $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CAz}$. — Lamelles brillantes, fus. à 93° , sol. dans l'alcool, l'éther, la ligr., le chlorof., très volatiles avec la vap. d'eau, obtenues en ajoutant une sol. concentrée de CAzK à une sol. aq. de la combinaison de la dichloraldéhyde avec SO^3HNa . Chauffé à 130° avec HCl , il fournit l'ac. 2.5-dichlorophénylglycolique $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^2.\text{CH}(\text{OH})\text{CO}^2\text{H}$, aiguilles brillantes, fus. à 84° , sol. dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

Di-p.-diamido-2.5-dichlorotriphénylméthane



— On le prépare en chauffant d'abord à $60-70^\circ$, puis à 100° , 5 gr. de dichloraldéhyde avec 10 cc. d'aniline et 12 cc. HCl conc. Il crist. dans la ligrène en lamelles groupées en mamelons sphéroïdaux; sa sol. alcoolique devient, par exposition à l'air, bleue par réflexion et rouge par transparence. Il donne un chlorhydrate en

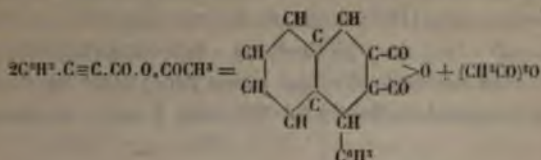
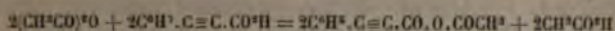
ce dissolvant en cubes fus. à 42°, très sol. dans les dissolvants organiques. — La sulfonation du tétraméthylidiamido-2.5-dichlorotriphénylméthane n'a pu être effectuée, mais bien celle de son leuco dérivé. Le sel de Na produit paraît être un mélange des *dérivés mono- et bisulfonés*, soit $C^{23}H^{23}Cl^2Az^2(SO^3Na)$ et $C^{23}H^{22}Cl^2Az^2(SO^3Na)^2$. L'oxydation du dérivé leucosulfonique par PbO^2 fournit une mat. color. d'un bleu verdâtre, ppté amorphe sol. dans l'eau avec une couleur bleue, insol. dans l'éther, le benzène, la ligroïne, très peu dans $CHCl^3$, peu dans l'alcool. Les acides font virer la couleur au jaune, en passant par le vert; la soude décolore lentement la sol.

L'ac. benzaldéhyde-o.-sulfonique, préparé d'après la pat. n° 10382 des auteurs, est un sirop épais, et fournit un *sel de Na*, $C^6H^4SO^3NaCHO$, qui crist. dans l'eau en prismes, ou en lamelles par un refroidissement rapide; ce sel est sol. dans l'alcool chaud, peu à froid. — Le *sel de Ba*, $[C^6H^4.CHOSO^3]^2Ba$ crist. dans l'eau en aiguilles ou en prismes, peu sol. dans l'eau froide, très peu dans l'alcool. — La *phénylhydrazone* de cet acide cristallise dans l'eau chaude en faisceaux d'aiguilles insol. dans l'éther, peu sol. dans $CHCl^3$, sol. dans l'alcool, l'ac. acétique, l'acétone. Elle se dissout dans SO^4H^2 avec une couleur bleu-vert foncé; elle est très stable à l'égard de NaOH. Son *sel de Na*, $C^6H^4(SO^3Na).CH.Az^2HC^6H^5$ crist. en petites aiguilles jaunes. — Le *sel de Na de la sulfobenzaldoxime* $C^6H^4SO^3Na).CH.AzOH$ cristallise dans l'eau en prismes, dans l'alcool en aiguilles, insoluble dans l'éther. ED. WILLM.

Sur l'action de l'anhydride acétique sur l'acide phénylpropionique; Arthur MICHAEL et John E. BUCKER (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 89-120; 26.2.98). — En chauffant l'anhydride acétique 58 gr. avec de l'acide phénylpropionique 28^{gr},5, en vase clos à 100° ou au réfrigérant ascendant à 130°, les auteurs ont obtenu un *anhydride* $C^{18}H^{16}O^3$, cristallisé en prismes rectangulaires fusibles à 255°, solubles dans l'acide acétique bouillant, le cumène, l'alcool et les carbonates alcalins. L'acide correspondant paraît être instable et régénère spontanément l'anhydride. — Le *sel de sodium* cristallise en lamelles prismatiques répondant à la formule $C^{18}H^{16}O^4Na^2 + 1,5H^2O$. — Le *sel de baryum* $C^{18}H^{16}O^4Ba.4H^2O$ et celui de *calcium*, $C^{18}H^{16}O^4Ca.3H^2O$, sont microcristallins et peu solubles dans H^2O . Le *sel d'Ag* est assez stable à la lumière. L'*éther méthylique*, $C^{16}H^{14}.CO^2CH^3$, se présente sous la forme de prismes blancs fusibles à 120°, solubles dans l'alcool chaud.

Dans l'action de l'anhydride acétique sur l'acide phénylpropiolique, il se forme une certaine quantité de l'anhydride mixte, $C^6H^5.C \equiv C.CO.O.CO.CH^3$; huile incristallisable, soluble dans les alcalis caustiques et carbonatés. — L'aniline réagit à 100° sur l'anhydride $C^{18}H^{10}O^3$ en donnant naissance au composé $C^{18}H^{10}O^3.AzH^3C^6H^5$; prismes solubles dans l'alcool, insolubles dans H^2O , fusibles avec décomposition vers 194° . — En réduisant une solution alcaline de l'anhydride par l'amalgame de Na à 4 0/0, on obtient un nouvel acide, $C^{18}H^{16}O^4$, qui cristallise en aiguilles blanches fusibles avec décomposition à 200° , solubles dans H^2O et les dissolvants organiques à l'exception du benzène. Le sel de Na se présente sous la forme de prismes; ceux de Ba, de Ca, de Hg et d'Ag constituent des précipités cristallins, peu solubles dans H^2O . — L'anhydride correspondant à cet acide, $C^{16}H^{14}O^3$, s'obtient en chauffant de l'acide avec de l'anhydride acétique à 170° , en vase clos. Paillettes blanches fusibles à 150° . Le dérivé anilidé est amorphe. — Si l'on réduit l'anhydride primitif par Zn et l'acide acétique, on obtient un dérivé lactonique, $C^{18}H^{12}O^3$, insoluble dans les carbonates alcalins, fusible à 137° . L'oxydation du même anhydride par $KMnO^4$ en solution neutre ou alcaline fournit un nouvel acide, $C^{16}H^{10}O^8$, qui est tétrabasique, et cristallise en paillettes blanches fusibles avec décomposition vers 280° , solubles dans l'alcool et l'éther acétique, presque insolubles dans les autres dissolvants organiques. — Le sel d'Ag, $C^{12}H^6(CO^2Ag)^4$, constitue un précipité blanc; celui de Ba, $C^{16}H^6O^8Ba^2.8H^2O$, et celui de Ca sont cristallins et solubles dans H^2O . L'éther méthylique cristallise en rhomboèdres fusibles à 133° , solubles dans les dissolvants organiques. L'éther benzylique, $C^{12}H^6(CO^2C^7H^7)^4$, fond à 118° . Masse cristalline soluble dans l'éther acétique. — L'anhydride, $C^{12}H^6[(CO^2)O]^3$, obtenu au moyen de l'anhydride acétique, constitue une masse cristalline jaune pâle, soluble dans les alcalis. — En chauffant le sel de baryum avec un excès de baryte, on obtient du diphenyle. — L'oxydation de l'anhydride $C^{18}H^{10}O^3$ par le permanganate fournit un 2^e acide, amorphe, dont le sel de Ba est très soluble dans H^2O , ce qui permet de le séparer du 1^{er}. Cet acide répond à la formule $C^{12}H^6(CO^2H)^4$. Ses sels sont tous amorphes et insolubles dans H^2O . Celui d'Ag constitue un précipité blanc granuleux. L'éther méthylique, également amorphe, est soluble dans les dissolvants organiques, sauf dans l'éther de pétrole. La pyrogénéation du sel de Ba fournit encore du diphenyle. Celle de l'acide primitif (correspondant à l'anhydride $C^{18}H^{10}O^3$), fournit par contre de l' α -phénylnaphtalène. Il résulte de ces réactions que l'action de l'anhydride

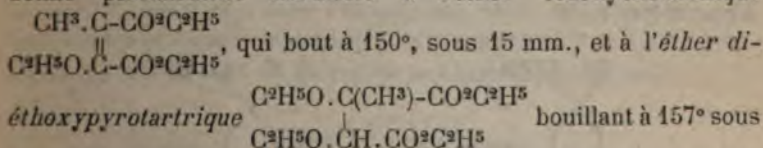
acétique sur l'acide phénylpropiolique peut être représentée par les deux équations suivantes :



L'anhydride primitif serait donc l'anhydride *phényl-1-naphtalenedicarbonique-2.3*, et son produit d'oxydation, l'acide *phényl-1-benzène-tétracarbonique-2.3.5.6*, ce qui concorde avec la nature des produits de pyrogénéation de ces deux composés.

P. FREUNDLER.

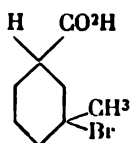
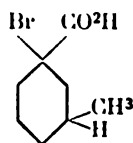
Action de l'éthylate de sodium sur les éthers α^2 -dibromohydrocinnamique, citra-dibromopyrotartrique et $\alpha\beta$ -dibromopropionique; VIRGILL LEIGHTON (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 133-148; 26.2.98). — En traitant une solution d' $\alpha\beta$ -dibromohydrocinnamate d'éthyle (1 mol.) dans l'alcool absolu, par 2 mol. d'éthylate de Na, les auteurs ont obtenu une petite quantité d'acide phénylpropiolique, d'éther diéthoxyhydrocinnamique et principalement de l'éther β -éthoxycinnamique, $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}(\text{OC}^2\text{H}^5)=\text{CH}.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, bouillant à 154-155° sous 9 mm. — L'acide β -éthoxycinnamique cristallise en prismes fusibles à 165°, solubles dans les dissolvants organiques, peu solubles dans H^2O . Les acides minéraux le transforment, ainsi que son éther, en acide benzoylacétique. Le sel d'Ag constitue une masse cristalline insoluble dans H^2O . Celui de Ca, $(\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}(\text{OC}^2\text{H}^5)=\text{CH}.\text{CO}^2)^2\text{Ca}.8\text{H}^2\text{O}$, se présente sous la forme d'aiguilles blanches. Les sels de Cu et de Pb et de Zn sont cristallins et solubles dans H^2O . — L'action de l'éthylate de Na sur l'éther citradibromopyrotartrique, en solution alcoolique, donne pareillement naissance à l'éther éthoxycitraconique



15 mm. — L'acide éthoxycitraconique est incristallisable. L'acide sulfurique à 10 0/0 bouillant le décompose en CO^2 et acide pro-

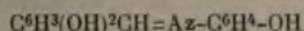
pionylformique. Les sels de *Pb* et d'*Ag* sont insolubles dans H^2O . Celui de *Ba*, $C^7H^8O^5Ba.H^2O$, est soluble dans H^2O et insoluble dans l'alcool. — L'acide diéthoxyppyrotartrique est également incristallisable. Son sel d'*Ag* constitue une poudre cristalline blanche, insoluble dans H^2O ; celui de *Ba* est sirupeux. — L'action de l'éthylate de *Na* sur l'éther $\alpha\beta$ -dibromopropionique donne naissance à un mélange d'éther éthoxyacrylique et d'éther diéthoxypropionique bouillant à 64-65° sous 9 mm. P. FREUNDLER.

Sur l'acide hexahydrométatoluïque (cyclohexaneméthylcarbonique); V. ZERNOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 483; 1897; fasc. 7). — L'ac. hexahydrométatoluïque se transforme, par *Br* et *P* rouge, en un bromure d'acide bromé, lequel, traité par l'eau et abandonné dans l'exsiccateur, donne un produit cristallisé et un reste huileux. Les cristaux sont formés par un acide bromé que l'auteur appelle l'acide α ; ils appartiennent au système monoclinique. Le résidu liquide, chauffé avec l'ac. formique (dens. 1.2), fournit un nouvel acide bromé, l'acide β , cristallisant dans le système triclinique. Ces deux acides sont sol. dans l'alcool, l'éther, l'acétone; ils sont moins sol. dans le benzène et l'éther de pétrole. L'acide α fond à 118°; l'acide β à 142°; leur composition est $C^8H^{13}BrO^2$. Réduits par l'amalgame de *Na*, ces deux corps donnent le même acide, dont l'anilide fond à 116°, tandis que l'anilide de l'acide dont on est parti n'a pas un point de fusion fixe, sans doute par ce qu'il est un mélange de deux isomères physiques. — L'acide α , chauffé avec la quinoléine, perd facilement *Br* et donne un acide non saturé, fusible à 61°, cristallisé en fines lamelles ou aiguilles; l'action d'une sol. alc. de *NaOH* donne le même acide. L'acide β est plus difficilement réduit par la quinoléine; le liquide résultant, sol. dans l'eau, se transforme par les alcalis caustiques en acide cristallisé, identique au précédent. L'action d'une sol. alc. de *NaOH* sur l'acide β fournit, au contraire, un acide non saturé huileux, incristallisable, sol. dans l'eau, qui, par les alcalis, ne se transforme pas en acide cristallisé. La structure des acides α et β paraît être :



A. CORVISY.

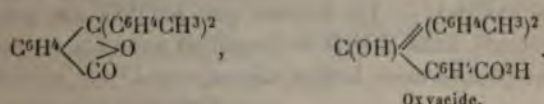
Sur quelques produits de condensation du pipéronal, de la vanilline et de l'aldéhyde protocatéchique; M. ROGOW (*D. ch. G.*, t. 31, p. 175; 14.2.98). — $C^6H^3(CH^2O^2)CH=Az-C^6H^4OH$, obtenu par condensation du pipéronal et du p.-aminophénol en présence d'acide acétique à 10 0/0. Poudre cristalline grise, f. 208-209°. — $C^6H^3(CH^2O^2)CH=Az.C^6H^4-OCH^3$ résulte de la condensation du pipéronal avec la p.-anisidine; aiguilles incolores, f. 121°. — Le p.-amidophénol donne, avec la vanilline, le corps $C^6H^3(OH)O-CH^3CH=Az-C^6H^4-OH$; poudre gris brun, f. 203°; la p.-anisidine donne le composé correspondant, cristallisant en prismes fusibles à 137°. — Le produit de condensation de l'aldéhyde protocatéchique avec le p.-amidophénol



n'a pu être obtenu pur; mais avec la p.-anisidine, on obtient des cristaux jaune d'or, f. 161-161°,5; la solution alcoolique est colorée en rouge par $FeCl^3$.

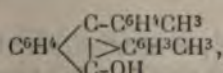
E. E. BLAISE.

Sur la dicrésylphtalide; H. LIMPRICHT (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 299, p. 286-299; 12.1.98). — On obtient cet homologue de la diphenylphtalide, en quantité à peu près théorique, en traitant par $AlCl^3$ un mélange à poids égaux de chlorure de phtalyle et de toluène dissous dans CS^2 ; après avoir traité le produit résineux de la réaction par HCl , on le fait cristalliser dans l'alcool. La dicrésylphtalide s'obtient ainsi en crist. incolores fus. à 116°,5. C'est la lactone d'un oxyacide instable :



Oxyacide.

On n'a pas obtenu de combin. de la dicrésylphtalide avec AzH^2OH et avec $C^6H^5Az^2H^3$. Traitée par KOH alcool. et la poudre de Zn , elle donne l'ac. phényldicrésylméthane-carbonique $C^6H^4 \begin{array}{c} \diagup CH(C^7H^7)^2 \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CO^2H \end{array}$, fus. à 168°, assez sol. dans l'alcool; son éther éthylique est sol. dans l'éther et dans le benzène; il se ramollit à 183° et fond à 198°. Traitée par SO^4H^2 , cet ac. fournit le méthylcrésylantranol



cristaux mamelonnés, fus. à 117°, se transformant par oxyd à l'air

en *crésylméthoxyanthranol* $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}-\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \\ \text{O} \\ \diagdown \text{C}-\text{OH} \end{array}$, qu'on obtient

pur par l'action de CrO^3 en sol. acétique, et qui cristallise en aiguilles jaunâtres, fus. à 207° , très peu sol. dans l'alcool, l'éther, l'éth. acétique, sol. dans C^6H^6 et dans CHCl^3 . — En faisant bouillir l'anthranol avec de l'anhydr. acétique, on en obtient le dér. acétylè qui se transf. en grande partie à l'air dans le *dérivé acétylé de l'oxyanthranol*, qui cristallise mamelonnés rouges, fus. à 87° . — La distillation de l'oxyanthranol avec de la poudre de Zn dans un courant de H,

fournit le *méthylcrésylanlhracène* $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}-\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH} \end{array}$, aiguilles

jaunes, fus. à 191° , que CrO^3 en sol. acétique transforme de nouveau en oxyanthranol.

L'action de AzO^3H ($D = 1,52$) transforme la dicrésylphthalide en *dér. dinitré* (dans les groupes crésyliques), prismes brillants, fus. à 132° , très peu sol. dans l'alcool et l'éther, sol. dans le benzène. — Avec un mélange nitrosulfurique, on paraît obtenir le *dér. ec-*

tonitré $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}[\text{C}(\text{AzO}^2)^4\text{CH}^3]^2 \\ \text{CO} \end{array}$, fus. à 289° , soluble dans le nitrobenzène.

La réduction du dér. dinitré par SnCl^2 , en quantité théorique, conduit à la *diamidodicrésylphthalide*, prismes fus. à 192° , presque insol. dans l'éth. et le benz.; son *chlorhydrate* $\text{C}^{22}\text{H}^{20}\text{Az}^2\text{O}^2 \cdot 2\text{HCl}$, très peu sol. dans l'eau froide, fus. à 280° ; le *sulfate* $\text{C}^{22}\text{H}^{20}\text{Az}^2\text{O}^2 \cdot \text{HSO}^4$ a aussi été analysé. — En traitant par AzO^2Na une sol. acide du dérivé diamidé dans SO^4H^2 et chauffant avec Cu en poudre, on obtient une poudre crist. brune, décomposable par la chaleur, qui

est une *dioxydicrésylphthalide* $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}=[\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})\text{CH}^3]^2 \\ \text{CO} \end{array}$.

L'oxydation de la dicrésylphthalide, d'abord par CrO^3 en sol. acétique, puis par MnO^4K , du produit d'oxyd. dissous dans NaOH , fournit l'ac. *triphénylcarbinol-tricarbonique* $\text{C}_6(\text{OH})(\text{C}^6\text{H}^4\text{CO}^2\text{H})^3$, aiguilles blanches, fus. à 165° et donnant, en chauffant plus fort, la *lactone*

$\text{C} \begin{array}{c} \diagup [\text{C}^6\text{H}^4\text{CO}^2\text{H}]^3 \\ \text{C}^6\text{H}^4\text{CO} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ fus. à 304° . Le sel de Na, $\text{NaOC}(\text{C}^6\text{H}^4\text{CO}^2\text{Na})^3$,

composition déterminée par titration, perd la moitié de sa soude par l'ébullition. L'auteur a obtenu un sel d'Ag renfermant $\text{C}^{22}\text{H}^{14}\text{O}^7\text{Ag}^2$. En traitant la sol. alcoolique de l'acide par HCl , on a obtenu, non

l'éther, mais sa lactone $(C^6H^4.COC^2H^5)_2C \begin{smallmatrix} C^6H^4CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix}$, cristaux incolores fus. à 138-139°. — Le chlorure $HOC[C^6H^4COCl]^2$ (?) n'a pas été obtenu pur; l'amide qu'il fournit par l'action de AzH^3 cristallise en longs prismes fus. à 309°, presque insol. dans l'éther et dans le benzène.

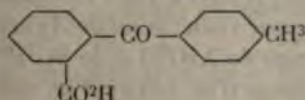
L'oxydation de la dinitrodicrésylphthalide donne de même l'*ac. dinitrotriphénylcarbinoltricarbonique*, très peu sol. dans le benzène, sol. dans l'eau, l'alcool, l'éther, dont l'étude n'a pas été faite.

ED. WILLM.

Sur l'acide p.-toluyl-o.-benzoïque; H. LIMPRICHT (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 299, p. 300 à 316; 12.1.98). — Cet acide a été obtenu en premier lieu par Friedel et Crafts [*Bull.* (2), t. 35, p. 290], par l'action de $AlCl^3$ sur un mélange de toluène et d'anhydride phthalique. L'aut. l'a préparé par ce procédé et l'a obtenu en quantité presque théorique. Il se forme, en outre, une petite quantité de *dicrésylphthalide*; mais celle-ci n'est qu'un prod. secondaire et non un produit de transition se dédoublant ensuite avec perte de toluène par fixation de H^2O . — L'acide p.-toluyl-o.-benzoïque $CH^3.C^6H^4.CO.C^6H^4.CO^2H$ cristallise avec 1 mol. H^2O ou sans eau, en crist. limpides; anhydres, ils fondent à 139-140° (146° d'après Fr. et Cr). Peu sol. dans l'eau bouillante, il est aisément sol. dans l'alcool, l'éther, l'acétone. Il est transformé par MnO^4K en *ac. benzophénone-dicarbonique* et par SO^4H^2 conc. en β -méthylantraquinone. — Le sel de Ba (+ $4H^2O$) est peu soluble. L'éther méthylique est sol. dans l'alcool et le benzène et f. à 66°. — Traité par AzH^3 concentré et la poudre de Zn, l'acide est converti, suivant la durée

de l'action, en *crésylphthalide* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH-C^6H^4CH^3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ >O \\ CO \end{smallmatrix}$ ou en *ac. méthyl-*

benzylbenzoïque $CH^2 \begin{smallmatrix} C^6H^4CH^3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C^6H^4CO^2H \end{smallmatrix}$ — KOH fondu le dédouble en acides benzoïque et p.-toluïque. Dist. avec CaO, il fournit la p.-crésylphénylécétone, ce qui confirme la formule que lui ont assignée Friedel et Crafts soit :



Le chlorure $C^7H^7.CO.C^6H^4COCl$, obt. impur par l'action de PCl^3 , fournit par l'action de $AlCl^3$ sur sa sol. dans le toluène, la *dicrésylphthalide* qui, d'après cela, devrait avoir la constitution

sym. $\text{C}^6\text{H}^4\text{-CO} \begin{cases} \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \\ \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \end{cases}$, contrairement à ce qu'exige la formation pour le chlorure de phtalyle. — En chauffant au B. M. l'ac. toluyl-benzoïque avec l'anhyd. acétique, on obtient l'*anhydride mixte* $\text{CH}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4\text{CO} \\ \text{CH}^3\text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$, crist. fus, à 102° qui, par l'action de AlCl^3 sur sa sol. benzénique chaude, fournit la *phénylcrésylphthalide* $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{C}^6\text{H}^5)(\text{C}^7\text{H}^7) \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$, fus. à 106° , qu'on obtient aussi par

l'action de AlCl^3 sur un mélange de toluène et d'anhydride mixte acétique et acétylbenzoïque.

On obtient l'ac. *nitro-p-toluylbenzoïque* par l'action de AzO^3 (D = 1,52) sur l'ac. toluylbenzoïque. Il est en petits crist. f. à 205° , sol. dans l'alcool chaud, l'acétone, l'éth. acétique et qui, réduit par Zn et AzH^3 , fournit l'*amido-crésylphthalide* ou l'ac. *méthylamidobenzylbenzoïque* $\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzH}^2) \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{CO}^2\text{H}$. La fusion de l'ac. nitré avec KOH donne de l'ac. benzoïque; le groupe AzO^3 est donc dans le groupement crésylique.

Le sel de Ba de l'ac. nitrotoluylbenzoïque



est en cristaux brillants, peu sol. dans l'eau chaude. — L'*éther éthylique* crist. en prismes fus. à 122° . — Le *chlorure* $\text{C}^7\text{H}^6(\text{AzO}^2) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{COCl}$ s'obtient facilement pur, en aiguilles incol. fus. à 142° . — L'*amide* qui en dérive, — COAzH^2 , se décompose à 200° . — L'*anhydride mixte nitré* $\text{C}^7\text{H}^6(\text{AzO}^2) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^4\text{CO} \\ \text{CH}^3\text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$

s'obtient en cristaux incolores fus. à $145\text{--}146^\circ$, qui se dédoublent à 200° en anhydride acétique et *anhydride p-nitrotoluyl-benzoïque* $[\text{C}^7\text{H}^6(\text{AzO}^2) \cdot (\text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{-CO})]^2\text{O}$, fus. à 203° et sol. dans le toluène.

L'ac. *amidotoluylbenzoïque* $\text{C}^7\text{H}^6(\text{AzH}^2)\text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{CO}^2\text{H}$ obtenu en réduisant l'ac. nitré par Sn et HCl , est très sol. dans l'acétone, peu dans l'eau chaude; il fond à 163° . Le chlorhydrate est en petits cristaux dédoublables par l'eau; le sel de Ag crist. en fines aiguilles. — L'action du mélange de AzO^3H et de SO^4H^2 sur l'ac. toluylbenzoïque fournit un mélange d'ac. nitré et l'ac. trinitré; l'ac. mononitré se sépare par cristallisation dans l'alcool; l'eau-mère fournit l'ac. trinitré à l'état huileux. Son sel de Ba crist. en aiguilles peu sol. dans l'eau et dans l'alcool et renfermant $[\text{C}^{15}\text{H}^8(\text{AzO}^2)^3]^2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$.

ED. WILLM

Action de l'anhydride o.-sulfobenzoïque sur la diméthylaniline et sur la diéthylaniline; M. D. SOHON (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 127-129; 26.2.98). — L'anhydride o.-sulfobenzoïque ne réagit sur la diméthylaniline et sur la diéthylaniline qu'à chaud et en présence de POCl_3 . On obtient dans ces conditions les phthaléines correspondantes :

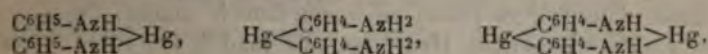


La diméthylanilidosulfonephthaléine se présente sous la forme d'une poudre d'un bleu noirâtre soluble dans H_2O bouillante en bleu, dans l'alcool et dans les acides minéraux en jaune, insoluble dans l'éther. Elle n'est pas attaquée par HCl et PCl_5 , ni par les réducteurs. Sa solution aqueuse teint la soie et la laine en bleu. Elle passe au violet par addition d'un alcali. — La diéthylanilidosulfonephthaléine constitue une poudre verdâtre et possède des propriétés analogues.

P. FREUNDLER.

Sur les combinaisons du mercure avec les bases organiques; PESCI (*Zeit. anorg. Chem.*, t. 15, p. 208-233). — L'auteur décrit un nombre considérable de composés qui se produisent dans l'action des sels mercuriques ou de l'oxyde mercurique sur les bases organiques aromatiques ou leurs sels. Ces composés ne sont pas des produits d'addition, mais des bases complexes dans lesquelles le mercure est substitué, soit à l'hydrogène du noyau benzénique, soit à celui des groupes AzH^2 .

Toutes ces bases peuvent se rapporter à trois types principaux, dont l'aniline fournit un exemple :



Elles proviennent de deux molécules de la base organique. Dans la 1^{re}, l'atome de Hg est substitué à deux atomes d'H des deux groupes AzH^2 (mercure ammoniacal); dans la 2^e, le Hg est substitué à deux atomes H des deux noyaux aromatiques (mercure aromatique). La 3^e renferme à la fois du mercure ammoniacal et du mercure aromatique.

Les propriétés du mercure aromatique sont très différentes de celles du mercure ammoniacal. Tandis que celui-ci peut être décelé facilement par les réactifs ordinaires des composés mercuriques, le mercure aromatique est dissimulé et ne peut être mis en évidence que par des réactifs énergiques, comme les sulfures alcalins,

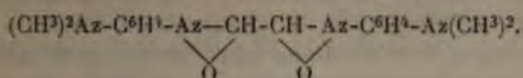
La présence dans la molécule de mercure ammoniacal, en augmente énergiquement les propriétés basiques.

L'auteur décrit les bases mercuriques et leurs principaux sels obtenus avec l'aniline, la méthylaniline, la diméthylaniline, l'éthylaniline, la diéthylaniline, la benzylaniline, l'acétanilide, la benzylamine, la quinoléine, la pyridine, la picoline, la pipéridine. Il décrit également les sels d'une base dérivée de l'urée ($\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{AzHgH} \\ \text{AzHgH} \end{smallmatrix} \text{OH}$). La plupart des sels de ces bases mercuriques ont, en outre, la propriété de se combiner avec les sels de la base non substituée pour donner des sels doubles. A. RECOURA.

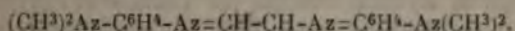
Contribution à l'étude de la composition de la graisse de laine. L. DARMSTAEDTER et J. LIFSCHUTZ (*D. ch. G.*, t. 31, p. 97-103, 14.2.98). — En saponifiant la graisse de laine par la potasse alcoolique à 5,6 0/0, les auteurs ont obtenu d'une part une cire qui a été étudiée antérieurement, de l'autre une graisse. Celle-ci renferme 40-45 0/0 de composés acides, constitués principalement par l'acide liquide de la cire et par les acides carnaubique et myristique. Les alcools sont l'alcool carnaubique, l'alcool cérylique et l'ischolestérine. Pour les séparer, on traite le mélange par 5-10 p. d'alcool méthylique au bain-marie. La portion insoluble renferme surtout cette *ischolestérine* $\text{C}^{26}\text{H}^{45}\text{O} + 0,5\text{H}^2\text{O}$ qu'on purifie en la dissolvant dans un mélange d'alcools méthylique et éthylique et en la reprécipitant par une petite quantité d'eau. — L'ischolestérine diffère de celle de M. Schulze (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 7, p. 163), par sa forme cristalline, sa solubilité et sa composition. Elle cristallise en petits prismes insolubles dans H^2O , solubles dans l'alcool chaud ainsi que dans la plupart des autres dissolvants organiques. Hydratée, elle fond à 120-124°; à l'état anhydre, à 137-138°. L'ischolestérine fixe le brome; l'acide chromique la transforme en une résine neutre, et l'acide azotique en une poudre jaune qui se colore en rouge par addition d' AzH^3 . — La portion soluble dans l'alcool méthylique renferme des matières azotées qui n'ont pas encore été étudiées. En épuisant par la ligroïne le produit de la saponification de la matière cireuse de la laine, les auteurs ont obtenu de l'alcool cérylique et un *acide* répondant à la formule $\text{C}^{27}\text{H}^{54}\text{O}^2$, qui ressemble beaucoup à l'acide cérotique, mais dont le sel de magnésium fond à 174-176° au lieu de 140-145°. Cet acide constitue une poudre cristalline blanche, fusible à 79°, soluble dans tous les dissolvants organiques.

P. FREUNDLER.

Action du diazométhane sur les bases nitrosées aromatiques ;
H. V. PECHMANN et W. SCHMITZ (*D. ch. G.*, t. 31, p. 293 ;
 28.2.98). — *Az-tétraméthyldiamidodiphénylglyoxime*



— S'obtient par action de la nitrosodiméthylaniline sur une solution étherée de diazométhane. La poudre rouge formée est épuisée au moyen du chloroforme ; on peut encore la dissoudre dans l'ac. acétique et précipiter par H_2O . Des eaux mères on peut isoler une base fusible à $224-225^\circ$. — Le dérivé de la glyoxime cristallise en aiguilles rouges, fusibles à 245° avec décomposition ; il se dissout en rouge dans le chloroforme et en violet dans l'acide acétique. — Chauffé avec 10 p. d' HCl à 20 0/0, il se décompose en donnant du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline et, après neutralisation, du tétraméthyldiamidoglyoxaldianile



Ce dernier crist. dans le xylol en feuillets jaune brun fusibles à $256-257^\circ$; il se dissout dans SO_4H_2 en vert passant au rouge par AzO_3H , et fournit avec la phénylhydrazine l'osazone du glyoxal. Cette dernière s'obtient aussi directement par action de la phénylhydrazine sur le dérivé de la glyoxime, qui, chauffé avec la potasse alcoolique, donne d'autre part la p-azoxydiméthylaniline, f. $241-242^\circ$. Les réducteurs fournissent de la p-amidodiméthylaniline.

Az-tétréthyldiamidodiphénylglyoxime. — Résulte de l'action du diazométhane sur la nitrosodiméthylaniline. Aiguilles rouges f. 204° .

Az-diamidodiphénylglyoxime. — Se forme par action du diazométhane sur la nitrosoaniline. Poudre microcristalline rouge, f. 208° .

Az-tétréthyldiamidodi-m.-oxyphénylglyoxime. — Soluble en rouge dans le benzène d'où elle crist. en aiguilles vertes fusibles à 168° .

E. E. BLAISE.

Action du diazométhane et de l'iodure de méthyle et de la potasse sur le nitrosophénol ; **H. V. PECHMANN et E. SEEL** (*D. ch. G.*, t. 31, p. 296 ; 28.2.98). — Cette réaction fournit l'Az-p-dioxydiphénylglyoxime et l'éther méthylique de la quinone-oxime. Le nitrosophénol réagit donc à la fois comme dérivé nitrosé vrai et comme dérivé isonitrosé. L'Az-p-dioxydiphénylglyoxime se forme aussi par action de CH_3I et KOH sur le nitrosophénol (Ter

Meer, *D. ch. G.*, t. 8, p. 625, et Bridge, *Ann.*, t. 277, p. 87, réaction difficilement explicable.

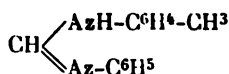
Az-p.-dioxydiphénylglyoxime. — Se précipite lorsqu'on fait réagir le diazométhane en sol. étherée sur le nitrosophénol, tandis que l'éther méthylique de la quinonoxime reste en solution. Aiguilles rouges, fond à 210° en tubes scellés et se décompose à 250°. Par action de la phénylhydrazine, on obtient la glyoxalosezone. — L'éther méthylique de la quinonoxime cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 82-83°.

E. E. BLAISE.

Sur les amidines isomères; R. WALTHER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 41; 1.97). — Si l'on traite la méthényldiphénylamidine par la p.-toluidine, une molécule d'aniline est déplacée et il se fait une amidine mixte qui F. à 120°.

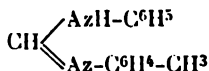
En revanche, en traitant la méthényldi-p.-crésylamidine par le chlorhydrate d'aniline en solution alcoolique, on obtient également une amidine mixte en lamelles blanches, F. à 132°.

En traitant la formo-p.-toluide par l'aniline et l'oxychlorure de phosphore, on obtient une amidine qui a pour constitution :



qui fond à 98° et dont le *chloroplatinate* fond à 207°.

En traitant la formanilide par la p.-toluidine et l'oxychlorure de phosphore, on obtient une seconde amidine, isomère, de constitution :



qui F. à 102° et dont le *chloroplatinate* F. à 218°.

Les solubilités dans le pétrole de ces deux amidines sont nettement différentes.

L. BOUVEAULT.

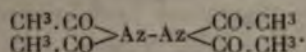
Sur les dérivés de l'urazol et sur la tétracétylhydrazide; Gerolamo CUNEO (*Annal. Chim. Farm.*, t. 26, p. 481; nov. 1897).

— L'urazol, $\begin{matrix} \text{AzH-CO} \\ | \\ \text{AzH-CO} \end{matrix} \text{AzH}$, agit comme acide monobasique,

l'hydrogène du groupe imine pouvant être remplacé par les métaux. L'urazol sous l'action des iodures alcooliques ou du chlorure d'acétyle donne des dialcoylurazols ainsi qu'un dérivé diacétylé. Tous ces dérivés possédant encore des propriétés acides il est pro-

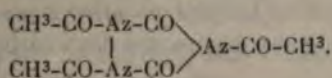
nable qu'ils répondent à la constitution :
$$\begin{array}{c} \text{R-Az-CO} \\ | \\ \text{R-Az-CO} \end{array} \text{AzH.} \quad - \quad \text{Le}$$

diacétylurazol perd un groupe acétylique par ébullition avec H_2O , tandis qu'il se transforme en un dérivé triacétylé par ébullition avec l'anhydride acétique. — D'après Pinner, en faisant agir l'anhydride acétique sur le phénylurazol, il ne se forme qu'un dérivé monoacétylé, l'auteur a trouvé que l'on peut obtenir un dérivé diacétylé en ajoutant à la réaction de l'acétate de Na sec; mais dans ce cas, l'urazol est décomposé et l'on obtient la tétracétylhydrazide :



Ce même dérivé se forme par l'action de l'anhydride acétique sur l'hydrate d'hydrazine.

Par l'action de CH_3I sur l'urazol en tube scellé à 120° , il se forme des monométhylurazol $\text{C}_2\text{O}_2\text{Az}^3\text{H}^2\text{-CH}_3$ crist. f. 216° , insolubles dans CHCl_3 et le diméthylurazol $\text{C}_2\text{O}_2\text{Az}^3\text{H}^2\text{.(CH}_3\text{)}^2$ sol. dans CHCl_3 et f. 167° . — Il n'est pas possible de méthyler plus profondément l'urazol par cette méthode. Si l'on chauffe pendant une $1/2$ h. 1 part. d'urazol avec 6 part. d'anhydride acétique, il se forme le diacétylurazol $\text{C}_2\text{O}_2\text{Az}^3\text{H}^2\text{.(CO.CH}_3\text{)}^2$, Crist. dans l'alcool en feuillets blanchâtres; f. 206° , insolubles dans l'éther. Le diacétylurazol bouilli $1/2$ h. avec H_2O se transforme en dérivé monoacétylé qui crist. dans H_2O . F. $221^\circ, 5$. — Si l'on fait bouillir pendant 5 h. un mélange de diacétylurazol avec 6 fois son poids d'anhydride acétique et que l'on fasse évaporer la solution obtenue dans le vide sur de la chaux on obtient le triacétylurazol.

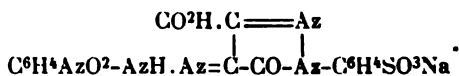


Crist. dans C_6H_6 en prismes, f. 138° ; par ébullition prolongée avec l'anhydride acétique se décomposant en donnant de l'acétamide, par ébullition avec H_2O , il se forme du diacétyle, puis du monoacétylurazol. Si l'on chauffe pendant 1 h. un mélange de 1 part. de phénylurazol et 2 part. d'anhydride acétique, il se forme le monoacétylphénylurazol $\text{C}^6\text{Az}^3\text{O}^2\text{H}^6\text{-CO.CH}_3$. Crist. dans C_6H_6 en feuillets, f. 175° . — Si l'on traite ce dérivé monoacétylé par l'anhydride acétique à l'ébullition pendant 3 h. et que l'on évapore sur de la chaux dans le vide, on obtient le diacétylphénylurazol $\text{C}^6\text{Az}^3\text{O}^2\text{H}^6\text{-(CO.CH}_3\text{)}^2$. f. 164° . Si l'on fait l'acétylation de l'urazol en présence d'acétate de soude, il se forme de la tétracétylhydra-

zide $(\text{CH}^3.\text{CO})^2=\text{Az}-\text{Az}=(\text{CO}.\text{CH}^3)^2$. — Cristaux f. à 86° que l'auteur a identifiés en les préparant au moyen de l'hydrazine et de l'anhydride acétique.

G.-F. JAUBERT.

Sur la tartrazine; R. GNEHM et L. BENDA (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 299, p. 100-130; 8.12.97). — Le composé $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{Az}^3\text{O}^3\text{NaS}$ que les auteurs ont obtenu par l'action du dinitrobenzène sur la tartrazine et envisagé comme un ac. dicarboné [*Bull.* (3), t. 18, p. 650] renferme $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{Az}^3\text{O}^3\text{NaS} + \text{H}^2\text{O}$ (eau de crist. élim. à 120°). Sa constit. est analogue à celle assignée par Auschütz à la tartrazine (*Bull.*, t. 18, p. 793), c.-à-d.

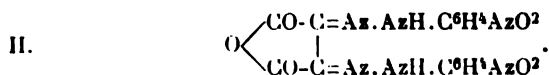
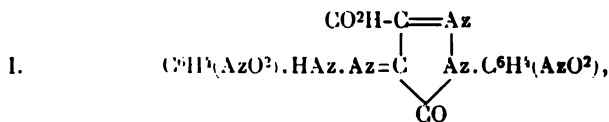


Le sel neutre de Ba, poudre amorphe jaune orangé peu soluble, renferme $\text{C}^{16}\text{H}^9\text{Az}^3\text{O}^3\text{SBa}$.

L'action de la p.-nitrophénylhydrazine en prés. de HCl même en excès, sur l'ac. dioxytartrique, fournit non la monohydrazone mais l'osazone $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^3\text{Az}^6$, ppté rouge brique, un peu sol. seulement dans l'alc. et dans l'ac. acétique; les carbonates alcalins le dissolvent mais en le transformant en dérivé pyrazolone-carbonique.

Les alcalis dissolvent l'osazone avec une belle couleur bleue, les carbonates avec une couleur brune.

L'osazone $\text{CO}^2\text{H}.\text{C}=\text{Az}.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^4\text{AzO}^2$ peut éprouver deux sortes de déshydratation; l'une aux dépens d'un groupe AzH et du carbonyle qui en est le plus éloigné pour donner une pyrazolone (I-p.-nitrophényl-3-carboxyl-4-p.-nitrophénylhydrazone-pyrazolone) (I); la seconde aux dépens des deux carboxyles (II):

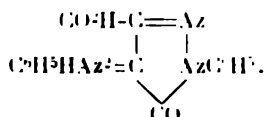
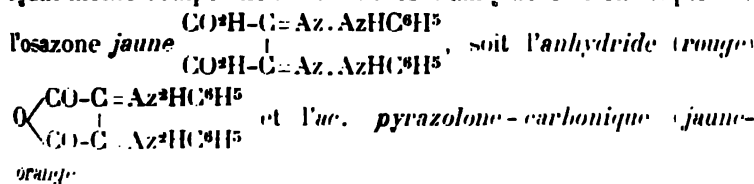


La 1^{re} se produit en chauffant l'osazone avec HCl étendu, avec l'ac. acétique, avec l'alcool ou enfin avec CO^2Na^2 . — La seconde a lieu par l'action de la chaleur seule (110°) et par celle de l'anhydr. acétique ou du chlorure de benzoyle. — Les sels fournis par l'osazone sont les mêmes que ceux que fournit la pyrazolone (I). Le sel

$16\text{H}^{10}\text{O}^7\text{Az}^6\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ crist. en petites aiguilles orangées ou brunes, ès peu solubles. Sa sol. ppté les sels de Ba, Ag, (Hg^2), Pb (pptés orangés). — L'anhydride (II) de l'osazone se ramollit à 255° et f. à $78-280^\circ$ en se décomposant. Il crist. en prismes d'un rouge feu, isol. dans l'eau, b. sol. dans CO_3Na^2 à chaud en donnant d'abord le sel de Na de l'osazone; avec NaOH, coloration bleue de l'osazone. L'action prolongée de CO_3Na^2 sur l'anhydride le transforme en pyrazolone.

Tartrazines non substituées. — L'osazone obt. par l'ac. dioxytartrique et la phénylhydrazine ou ac. diphénylizine-dioxytartrique donne, avec l'anhyd. acét., des aiguilles rouges f. à 234° que Ziegler et Locher (*Bull.*, t. 48, p. 310) envisagent comme un dér. acétylé. Les recherches des auteurs montrent que l'anhydride acét. et le chlorure de benzoyle agissent comme déshydratants et le produit formé (f. à 235°) renferme $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{Az}^4\text{O}^3$.

La cristallisation de l'osazone dans l'ac. acétique crist. fournit par le refroidissement des crist. microsc. orangés f. à 230° ; puis l'addition d'eau à la sol. filtrée en ppté des aiguilles rouges, f. à 235° , ayant même composition. Ce sont les 2 anhydrides isomériques de



L'anhydride n'a pu être converti dans l'osazone par dissol. dans le soude à 50 0; la solution jaune donne, par neutralisation avec HCl , la pyrazolone. — La pyrazolone crist. dans l'anhydride acétique chaud sans modifier, elle ne donne donc pas de dérivé acétylé.

La tartrazine proprement dite, obtenue par l'ac. dioxytartrique et l'ac. phénylhydrazines-sulfonique se produit déjà à froid aux dépens de l'osazone, qui est le prod. immédiat de la réaction.

ED. WILLEM.

Sur la liqueur de Fehling; J. E. GEROCK (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2865; 13.12.97). — L'auteur a constaté que les faits avancés par Siegfried (auto-réduction du réactif en présence des sulfates, chlorures et nitrates alcalins) sont inexacts. Il expose en outre une

théorie du mécanisme de la réduction, qui recevra plus de développements dans une communication ultérieure. E. E. BLAISE.

Sur la liqueur de Fehling; M. SIEGFRIED (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3133; 10.1.98). — L'auteur n'a jamais voulu dire, comme le prétend Gerock, que les sels tels que SO^3Na^2 , AzO^3Na et NaCl réduisent la liqueur de Fehling, mais que, si la liqueur n'est pas suffisamment alcaline, ainsi qu'il arrive lorsqu'on neutralise partiellement par SO^4H^2 , HCl ou AzO^3H , on obtient à l'ébullition un ppté.

E. E. BLAISE.

Sur la question du Rhodinol; Th. POLECK (*D. ch. G.*, t. 31, p. 29; 24.1.98). — Article de polémique. E. E. BLAISE.

Sur l'hydrocinchonine; O. HESSE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 300, p. 42 à 59; 25.1.98). — En oxydant la cinchonine du commerce par MnO^4K , Caventou et Willm ont obt. une base qui résiste à l'oxydation et qu'ils ont nommée hydrocinchonine. Celle-ci pré-existe dans la cinchonine, d'où elle a encore été isolée par d'autres procédés (Forst et Boehringer, Hesse, Pum, Zorn); elle est différente de la base obtenue par hydrogénation de la cinchonine, que Skraup a nommée cinchotine pour éviter toute confusion. — Cette hydrocinchonine se trouve le plus abondamment dans la cinchonine provenant de l'écorce du *Remijia purdiana*. — L'auteur sépare ces deux bases en pptant la solution des chlorhydrates par PtCl^4 ; le chloroplatinate de cinchonine se dépose en crist. grenus, celui d'hydrocinchonine en flocons qu'on peut isoler par lévigation. — L'hydrocinchonine fond à $268-269^\circ$, comme l'ont indiqué Caventou et Willm. Elle est moins sol. que la cinchonine dans un mélange d'alcool et de chlorof. Le p. rot. dans l'alcool abs. pour $p=0,6$, à 15° et 220 mm. est $[\alpha]_D = +204^\circ,5$; dans l'eau avec 1 mol. $\text{SO}^4\text{H}^2 = +226^\circ,5$ ($p=5$). Le chloroplatinate neutre $(\text{C}^{19}\text{H}^{24}\text{Az}^3\text{O})^2\text{PtCl}^6\text{H}^2$ est en aiguilles concentriques orangées; le sel acide est un ppté floconneux jaune, renfermant $2\text{H}^2\text{O}$, ou si la solution est plus acide en lamelles allongées avec $4\text{H}^2\text{O}$. — Le sulfate neutre cristallise suivant les circonstances avec 12, 9, 6 ou $2\text{H}^2\text{O}$. En sol. alcool. avec $p=5$, $t=15^\circ$; $l=220$ mm., on a $[\alpha]_D = +160^\circ,8$.

Acétylhydrocinchonine $\text{C}^{19}\text{H}^{23}\text{Az}^3\text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^3\text{O}$. — Obt. par l'action de l'anhydride acétique à 85° est soluble dans l'alcool, l'éther, le chlorof., à peine dans l'eau et dans les alcalis qui la saponifient; $[\alpha]_D$ en sol. alcool. $= +105^\circ,7$ ($p=8$). Son chlorhydrate neutre

crist. en aiguilles délicées; le *chloroplatinate* cristallise avec 1 ou $2\text{H}_2\text{O}$.

Ac. hydrocinchonine-sulfonique $\text{C}^{19}\text{H}^{23}\text{Az}^2\text{O} \cdot \text{SO}^3\text{H}$. — Obtenu, d'après Skraup, par dissol. prolongée du sulfate d'hydrocinchonine dans SO^4H^2 est un peu sol. dans l'eau et dans l'alcool et cristallise en aiguilles anhydres, fus. avec décomposition à 245° . Il se diss. à 45° dans 714 p. d'eau, il est plus sol. à 100° . Soluble dans l'alcool aqueux, il l'est moins dans l'alcool fort, insol. dans l'éther et le chlorof., soluble dans AzH^3 et dans KOH. Le sel de K se sépare par KOH concentré en longues aiguilles. L'acide fond à 224° en se décomposant. Le *chlorhydrate* $\text{C}^{19}\text{H}^{23}(\text{SO}^3\text{H})\text{Az}^2\text{O} \cdot \text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O}$ crist. en aiguilles brillantes très sol. dans l'eau. Le *chloroplatinate* ($+6\text{H}_2\text{O}$) se dépose en pr. orangés. Le *sulfate* $[\text{C}^{19}\text{H}^{23}(\text{SO}^3\text{H})\text{Az}^2\text{O}]^2\text{SO}^4\text{H}^2 + 8\text{H}_2\text{O}$ est soluble dans l'eau et crist. en aiguilles brillantes; $[\alpha]_D = +142^\circ$ (pour le sel anhydre; $p=3$). Cet acide sulfonique est une base *monacide*.

ED. WILLM.

Produits non azotés de décomposition de la morphine; E. VONGERICHTEN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 51; 24.1.98). — Le morphol $\text{C}^{14}\text{H}^8(\text{OH})^2$, dont l'éther monométhylque s'obtient presque quantitativement en chauffant la méthylmorphiméthine avec de l'anhydride acétique, se rattache au phénanthrène; en effet, en oxydant le méthylacétylmorphol par l'ac. chromique, on obtient une quinone qui possède toutes les propriétés de la phénanthrène-quinone.

Acétylméthylmorpholquinone. — L'oxydation s'effectue par CrO_3 en solution acétique, vers le point d'ébull. de l'acide. Aiguilles jaunes et brillantes, f. $205-207^\circ$, sol. dans SO^4H^2 en rouge bleuâtre. Cette quinone donne, avec le toluène, l'acide acétique et l'ac. sulfurique, la condensation de Lanbenheimer; elle colore la lessive de soude en bleu-vert et en bleu à chaud, avec production d'un sel alcalin, mais ne fournit pas la réaction de Bamberger.

L'o.-toluylènediamine fournit une diazine cristallisant en aiguilles jaunes et fusible à 212° . Cette azine est colorée en rouge carmin par HCl et se dissout en bleu vert dans SO^4H^2 .

Des recherches analogues ont été effectuées sur l'éther méthylque du morphénol. Celui-ci a été obtenu par action de l'oxyde d'argent sur l'iodométhylate de β -méthylmorphiméthine, filtration, évaporation à sec et reprise par l'eau. On transforme en morphénol (f. 145°), puis en acétylmorphénol et on oxyde par CrO_3 . La quinone n'a pu être séparée à l'état de pureté, mais en traitant le produit brut par l'o.-toluylènediamine, on obtient une azine que HCl

colore en rouge et SO^4H^2 en bleu; elle est soluble en rouge orangé dans NaOH .

E. E. BLAISE.

Présence de la choline et de la trigonelline dans les graines de strophantus. Préparation de la strophantine; Hermann THOMS (*D. ch. G.*, t. 34, p. 271; 28.2.98). — La strophantine allemande se retire du strophantus hispidus; elle est amorphe et renferme toujours des substances azotées dont on peut la séparer au moyen du sulfate d'ammonium qui ne précipite que la strophantine. L'auteur opère de la manière suivante : Les graines contusées sont exprimées puis privées d'huile au moyen de l'éther de pétrole; on épuise alors au moyen de l'alcool à 70° froid. On chasse l'alcool par évaporation et reprend le résidu par l'eau. La solution aqueuse est additionnée d'acétate de plomb dont l'excès est précipité au moyen de $\text{SO}^4(\text{AzH}^4)^2$. Après filtration, on sursature de sulfate d'ammonium qui précipite la strophantine. Sa liqueur filtrée, acidifiée fortement par SO^4H^2 donne, avec l'iodobismuthate de K, un ppté rouge qu'on lave et qu'on décompose par CO^3Ag^2 . On filtre, précipite Ag par HCl , filtre et évapore au B.-M. Le résidu cristallisé renferme une partie facilement soluble dans l'alcool absolu froid, constituée par du chlorhydrate de choline, et une partie peu soluble dans ce vésicule, le chlorhydrate de trigonelline, qui a été identifié avec le sel correspondant de la méthylbétanine nicotique, par action des alcalis, de l'acide chlorhydrique et par la préparation des chloraurates.

La strophantine obtenue par l'auteur est amorphe; on sait que celle qu'on retire du *S. Kombé* cristallise au contraire aisément.

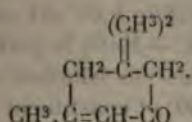
E. E. BLAISE.

Sur l'isophorone et la camphorone; J. BREDT et R. RUEBEL (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 299, p. 160 à 192; 22.12.97). — La constitution la plus plausible de la camphorone est exprimée par l'une des deux formules proposées par Kœnigs et Eppen [*Bull.* (3), t. 8, p. 1116] :



On a admis généralement que la camphorone est identique avec l'une des phorones de condensation de l'acétone, not. la phorone liq. fournie sous l'influence de la chaux anhydre ou de l'éthylate

de Na, c.-à-d. celle désignée sous le nom d'iso-acétophorone, à laquelle, d'après Gillet (*Bull. Acad. Belg.*, 1894), revient la formule :



Les auteurs arrivent à conclure en faveur de cette formule et établissent la non identité de la camphorone et de l'isoacétophorone. Quant à l'acétophorone produite par condensation de l'acétone sous l'influence de HCl, sa constitution est, d'après Claissen, $(\text{CH}_3)^2\text{C}=\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)^2$.

Les auteurs ont préparé l'isoacétophorone par l'action de CaO ou de $\text{C}^2\text{H}_5\text{ONa}$ sur l'acétone et ont constaté que les deux produits sont identiques. Le prod. brut se partage par distillation fractionnée dans le vide (10 mm.) en trois portions passant à 30° (oxyde de mésityle), à 60° (mésitylène) et à 90°, ou plus exactement à 89°; cette dernière est l'isacétophorone. Celle-ci donne une *phénylhydrazone*, peu stable, $\text{C}^{15}\text{H}^{20}\text{Az}^2$, cristallisable en longues aiguilles jaunâtres qui f. à 68°. Elle fournit une *oxime* très stable, $\text{C}^9\text{H}^{15}\text{AzO}$, que la cristallisation fractionnée dans l'alcool aqueux partage en deux modif. qui f. l'une à 75-76°, l'autre à 100°. Leur mélange distille entre 95 et 135° (17 mm.) et n'a pu être séparé par distillation fractionnée. L'oxime fus. à 75° crist. en prismes du type hexagonal; quant à la modif. f. à 100°, elle paraît appartenir au type asym. (La modif. la moins fus., soit 102°, a déjà été observée par Tissié [*Ann. Chim. Phys.* (6), t. 29].

OXYDATION DE L'ISOACÉTOPHORONE. — Elle a été effectuée par agitation avec une sol. de MnO^4K , dont il a fallu un peu plus de 2 mol. pour 1 de phorone. Après séparation de MnO^2 ppté et saturation par un acide, la solution a été épuisée par l'éther et l'extract éthéré a été soumis à la distillation fractionnée dans le vide. La portion passant le plus haut, soit à 195-210° (14 mm.), est un corps solide, imprégné d'une huile et qui, essoré, cristallise dans l'eau ou dans un mélange d'éther et de pétrole léger en belles tables incolores, f. à 99-100°, orthorh. et hémimorphes (mes. de Fock). C'est un ac. monobasique $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}^4$; son sel de Ca, $(\text{C}^9\text{H}^{13}\text{O}^4)^2\text{Ca}$, cristallise avec $2\text{H}_2\text{O}$. — La portion de 125-150° (14 mm.) renferme un autre *acide monobasique* $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^3$ liquide, dont le sel $(\text{C}^8\text{H}^{13}\text{O}^3)^2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ est cristall. par évapor. L'éther $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{O}^2\text{OC}^2\text{H}^5$ dist. à 104° (14 mm.). Cet acide donne une *oxime* $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{O}^3\text{Az}$ qui

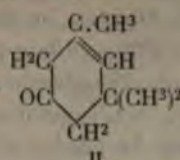
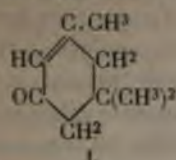
se ppte en lamelles par l'add. de pétrole léger à la sol. éthérée. L'acide libre dist. à 145-147° (12 mm.). — La portion passant de 75 à 100° renferme la lactone $C^8H^{12}O^3$ de ce dernier acide, lactone qui, après rectification, distille à 80° (14 mm.) et régénère l'acide après sa transf. en sel de K. — Enfin la partie la plus volatile donne, après plusieurs distillations des lamelles qui, après une série de cristallisations, f. à 139-140° et constituent l'ac. diméthylsuccinique *asym.* ayant ainsi que ses dér., anhydrides et anilides, les caractères de l'ac. décrit par Auschütz et Kerp. Cet acide a été aussi obtenu directement par oxydation de l'ac. $C^8H^{14}O^3$.

La production d'ac. diméthylsuccinique $(CH^3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup CH^2-CO^2H \\ \diagdown CO^2H \end{smallmatrix}$ montre que l'acétophorone doit renfermer le groupe $\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} \diagup C \cdots \\ \diagdown C \cdots \end{smallmatrix}$; or, aucune des formules proposées n'offre ce groupement. Les auteurs admettent donc que dans la condensation de 3 mol. d'acétone, il se forme d'abord la dicétone $\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} \diagup CH^2 \cdot CO \cdot CH^3 \\ \diagdown CH^2 \cdot CO \cdot CH^3 \end{smallmatrix}$ qui, comme dicétone 1.5, doit (d'après Knoevenagel) se dédoubler en eau et Δ_2 céto-cyclohexène $\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} \diagup CH^2-CO \\ \diagdown CH^2-C \cdot CH^3 \end{smallmatrix} \geq CH$. En admettant cette formule par l'isoacétophorone, le prod. d'oxydation $C^8H^{14}O^4$ serait l'ac. cétonique $(CH^3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup CH^2 \cdot CO-CO^2H \\ \diagdown CH^2-COCH^3 \end{smallmatrix}$; l'ac. $C^8H^{14}O^3$ devient alors $(CH^3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup CH^2CO^2H \\ \diagdown CH^2 \cdot CO \cdot CH^3 \end{smallmatrix}$ et sa lactone, $(CH^3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup CH^2 \cdot CO \\ \diagdown CH^2-C=CH^2 \end{smallmatrix} > O$; la formation d'ac. diméthylsuccinique ne soulève pas de difficulté. — Parmi les prod. d'oxydation de l'isoacétophorone, les auteurs signalent encore un ac. monobasique cristallisé en tables f. à 53°, ayant pour compos. $C^7H^{12}O^4$ et un ac. f. à 157° et cristallisable en lamelles.

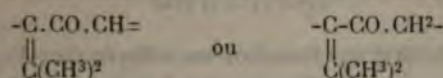
ED. WILLM.

Recherches sur la camphorone, l'isophorone et l'oxyde de mésityle; W. KERP et Fr. MULLER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 299; p. 193 à 235; 22.12.97). — Indépendamment de Bredt et Ruebel, l'auteur arrive à la même constitution pour l'isoacétophorone, admettant comme eux qu'elle résulte de la déshydratation d'une dicétone 1.5 produite par la réaction de l'acétone sur l'oxyde de mésityle. Il est possible, comme le pensent aussi Kerp et Ruebel, que l'isophorone ne soit pas homogène et soit formée de 2 isomères

différant par la position de la double liaison :

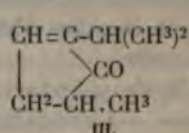
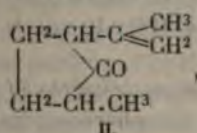
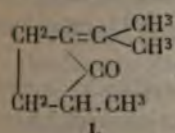


Le prod. brut de condens. de l'acétone par $\text{C}^2\text{H}^5\text{ONa}$ renferme un composé $\text{C}^{12}\text{H}^{18}\text{O}$, déjà observé par Pinner et que celui-ci a nommé *xylitone*. La *xylitone* résulte de la condensation de l'isophorone avec de l'acétone et doit renf. l'un des groupements.



suiv. que l'isophorone renferme $\text{-CH}^2\text{-CO-CH=}$ ou $\text{-CH}^2\text{-CO-CH}^2\text{-}$. Dans le 2^e cas, elle doit pouvoir se condenser avec la benzaldéhyde; c'est ce qui a lieu en effet; il en résulte que l'isophorone d'où elle dérive correspond à la formule II. Dans la *xylitone*, la condensation de la 4^e moléc. d'acétone porte sur le groupe CH^2 *ortho* ou *para* à l'égard de $\text{C(CH}^3\text{)}^2$ de l'isophorone.

La camphorone donne avec l'ac. sulfureux un ac. dihydrocamphorone-sulfonique; mais la phorone régénérée de cet ac. sulfonique est différente de la camphorone primitive et donne une oxime f. à 82° (au lieu de 121°); l'auteur la désigne par β et si la camphorone a pour constitution l'une des formules I ou II proposées par Bredt, la β -camphorone doit être II ou III.

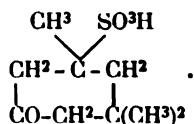


Dans ces derniers temps, on a décrit diverses cétones cycliques $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}$; l'une par Wallach [*Bull.* (3), t. 16, p. 1979] dont l'oxime fond à 85-87°; une autre, le *nopinone*, par Baeyer (*Bull.*, t. 16, p. 1975), dont l'oxime est liq.; enfin Tiemann (*Bull.*, t. 18, p. 911) a obtenu une *isocamphorone* bouillant à 217° par oxydation de l'ac. β -campholénique, isocamphorone qui diffère de l'iso-acétophorone par la position des groupes CH^3 (CH^3) et $(\text{CH}^3)^2$ en position *ortho*.

Prépar. de l'isophorone. — Les auteurs font agir l'éthylate de Na, incomplètement desséché sur l'acétone à froid (70 gr. de Na pour 1 lit. d'acétone). Les produits de condensation varient avec la durée

du contact : après 4 ou 5 jours, on n'obt. que de l'oxyde de mésityle; après 8 à 10 jours, on obtient 14 0/0 d'isophorone brute; enfin, pour obt. la xylitone, il faut attendre 2 à 3 semaines. A la rectification dans le vide, l'isophorone passe à 98-100° (16 mm.) et la xylitone de 120 à 130°. — L'isophorone fixe Br², mais le *dibromure* n'a pas été obtenu pur. Le produit d'addition de HBr est très instable.

Acide triméthyl(1.3.3)-cyclohexanone(5)-sulfonique(1)



— La fixation de SO³ sur l'isophorone délayée dans l'eau s'effectue après 15 à 20 jours (pour l'oxyde de mésityle, cette fixation n'exige que 20 heures, ce qui permet de séparer les 2 cétohes plus complètement que par distillation). Après expulsion de SO³ en excès, on sature par CO³Na², on évapore dans le vide et on fait cristalliser la masse saline dans l'alcool; c'est le sel C⁹H¹⁵O.SO³Na. Le *sel de Ba* crist. avec 2H²O.

L'ac. sulfonique fourni par l'oxyde de mésityle est l'ac. *isobutyl-cétosulfonique* (CH³)₂ = C $\begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ dont le *sel de Na* (+H²O) a déjà été obt. par Pinner; le *sel* (C⁶H¹¹OSO³)₂Ba + 2H²O cristallise dans l'alc. chaud en lamelles blanches. Le *sel de Ag* est très sol. et instable. L'*oxime* C⁶H¹¹(AzOH)SO³H, très sol. dans l'eau, peu dans l'alcool abs., crist. dans ce dernier en beaux crist. se décomp. à 185-190°; son sel de Na, C⁶H¹¹(AzOH)SO³Na, cristallise dans l'alcool en aiguilles décomp. à 218°; le *sel de Ba* (+H²O) cristallise en lamelles.

Dihydro-isophorylamine ou *triméthyl(1.3.3)-amino(5)-cyclohexane*. — La réduction de l'isophoronoxime par Na a fourni à Kerp (*Bull.*, t. 46, p. 1069) une base C⁹H¹⁵AzH² dist. à 81-85° (18 mm.), aussi obtenu par Knœvenagel (*Bull.*, t. 20, p. 56). Comme il restait des doutes sur la composition de cette base, qui pouvait être C⁹H¹⁷AzH³, les auteurs ont préparé celle-ci par l'action du formiate d'ammonium sur l'isophorone et l'ont trouvée différente de l'isophorylamine. — La dihydrobase est un liq. limpide dist. à 183-185°. L'*oxalate* (C⁹H¹⁷AzH³)₂C²O⁴H², peu sol. dans l'alcool, se dépose en lamelles f. à 221°,5; l'*urée* est en beaux cristaux f. à 125-125°,5 (celle de l'isophoxylamine f. à 185°).

Oxydation de l'isophorone. — Cette oxydation effectuée par l'hypobromite de Na (il se forme CHBr³ et CBr⁴) et achevée par MnO⁴K,

en humus, à l'aide d'un oxydant. Une solution sucrée, neutre, additionnée de MnO^4K , se colore en brun, en même temps que le permanganate est décoloré. Après repos, il précipite des flocons, noirs et grenus, après dessiccation, et correspondant par leur analyse à l'humine de Hoppe-Seyler. Si, dans cette opération, on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution colorée, on obtient l'acide humique.

Les auteurs ont renouvelé cette expérience. Le ppté obtenu a été lavé à l'alcool et l'éther, séché à 105° ; il est soluble dans ClH conc., avec dégagement de Cl , dans SO^4H^2 étendu, en présence de $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2$, et ces dissolutions incolores ne montrent pas trace de matières humiques.

L'analyse prouve que c'est en réalité un mélange de potasse et d'hydrates de Mn avec une faible quantité de matières carbonées.

Il ne se forme donc pas de matière humique dans l'oxydation du sucre par MnO^4K .

H. COPAUX.

Sur les produits formés dans l'action de la trypsine sur la caséine (I); F. RÖHMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1978; 27.9.97). —

La trypsine, ferment contenu dans le pancréas, partage, avec les acides, la propriété de transformer les mat. albuminoïdes en un mélange de corps peptoniques et de comp. crist., acides amidés des séries grasse et arom. Elle offre, sur les acides, l'avantage d'opérer une décomp. moins profonde et de provoquer certaines réact. second. L'auteur signale, en particulier, la formation de leucine (ac. α -amido-isobutylacétique); ce qui lui permet d'indiquer une méthode simple pour la prép. de ce corps. La mat. albuminoïde, soumise à l'exp., est la caséine. La trypsine est prép. par digestion de la glande pancréatique en présence de CHCl^3 , avec addition de soude, puis de thymol. Le préc., obtenu par SO^4Am^2 , est filtré, séché sur l'alumine, enfin, dissous dans l'eau et dialysé. La liqueur filtrée dissout promptement la fibrine. Ajoutée à la caséine, elle donne, en quelques jours, de grandes quant. de tyrosine et de leucine. En opérant sur des masses importantes, on peut obtenir des produits purs, par exemple, le chlorhydrate d'éther tyrosinéthylique, sol. dans H^2O , fus. à 166° . Dans la liqueur, neutralisée après filtration, puis concentrée, la leucine précipite. L'ancienne méth. de purific., basée sur la formation de composés insol. de cuivre et de leucine, remplit imparfaitement son but; la préc. cuprique est un mélange d'ac. amidés et ne contient pas la leucine totale. Il est préférable de dissoudre le corps brut dans ClH , de séparer le chlorhydrate cristallisé et de le transformer, par l'alcool absolu, bouillant, addit.

donne un mélange d'acides qui, isolés par l'éther, se partagent par distillation fractionnée en portions passant de 100 à 155° et de 155 à 190° (15 mm.). La portion la plus volatile renferme de l'ac. diméthylsuccinique *asym.* $C^6H^{10}O^4$; la seconde, un acide $C^8H^{12}O^4$ qui cristallise dans l'eau en grandes tables d'apparence orthorh., f. à 102-103°, très sol. dans l'eau, l'alcool, l'éther et le benzène chaud.

Nitrobenzylidénisophorone $C^9H^{12}O = CH.C^6H^4(AzO^2)$. — Elle a été obt. en faisant passer un courant de HCl dans un mélange refroidi d'isophorone et d'aldéhyde nitrobenzoïque. Après quelques jours, le prod. se prend en une masse cristalline. En dissolvant celle-ci dans $CHCl^3$, il y a dégag. de HCl; on traite cette sol. par KOH, on la lave avec de l'eau et on ajoute du pétrole qui précipite des flocons bruns. L'eau mère renferme le produit cherché qui cristallise par évaporation en aiguilles concentriques f. à 159-161°.

Xylitone $C^{12}H^{18}O$. — On a vu dans quelles circonstances elle se produit. On l'a purifiée en la transf. en semicarbazone qui, séparée par cristall. fract. dans $CHCl^3$, fond entre 174 et 178°. Isolée de nouveau, la xylitone dist. à 120-122° (14 mm.), c'est une huile épaisse d'une odeur d'ess. de géranium. Son *oxime* $C^{12}H^{18}.AzOH$ est un liquide dist. à 162-164° (14 mm.). — Son oxydation par MnO^4K donne de l'ac. diméthylsuccinique et d'autres acides parmi lesquels se trouve sans doute l'ac. $C^9H^{14}O^4$ de Bredt et Ruebel. — La xylitone donne, avec la benzaldéhyde, un produit de condensation, la *benzylidène-xylitone* $C^{12}H^{16}O = CH.C^6H^5$, huile distillant à 230-240° (14 mm.).

Camphorone. — Dans le but de l'isoler du produit brut, les auteurs ont cherché à produire sa combinaison avec SO^3H^2 . L'ac. dihydrocamphorone-sulfonique se produit facilement après 15 jours de contact; mais en voulant remettre la phorone en liberté par un alcali, on a obtenu un isomère, la β -camphorone. — Le sel de Ba de l'ac. sulfonique $(C^9H^{15}O.SO^3)^2Ba + 2H^2O$ cristall. dans l'alcool en beaux cristaux. — La β -camphorone est un liq. incolore dist. à 79-80° (14 mm.); distill. avec la vap. d'eau. Son *oxime* cristallise dans l'alcool froid et f. à 82-82°,5. — La β -camphorone donne, avec l'aldéhyde benzoïque, un produit de condensation, $C^9H^{12}O = CHC^6H^5$ ou $(C^9H^{13}O)^2 = CH.C^6H^5$, qui distille à 200-205° (14 mm.). ED. WILLM.

Sur la prétendue formation d'humine par oxydation du sucre à l'aide du permanganate de potassium; H. von FEILITZEN et B. TOLLENS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2581-2584; 22.11.97). — Dans un travail sur la formation de l'humus, Benni, admettant que l'humification est une oxydation, prétend avoir transformé le sucre

de ClH , en chlorhydrate d'éther leucinéthylque. La leucine est enfin régénérée par la potasse. Le chlorhydrate d'éther dévie le plan de polaris. ; si on le chauffe en tube scellé à 200° , le pouv. rot. tombe à un minimum et il reste un chlorhydrate inactif d'éther leucinéthylque, fus. à 112° . L'acide leucique, $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^3$, a été préparé en dissolvant la leucine dans SO^4H^2 conc. qu'on additionne ensuite d' AzO^2K . Il fond à 78° . L'acide inactif fond à 74° .

H. COPAUX.

Sur la matière colorante des raisins rouges (II); H. SOSTEGNI (*Gazz. Chim. ital.*, t. 27, p. 475; 30.11.97). — L'auteur a déjà publié une partie de ses travaux sur ce sujet (*Staz. sperien. agric. ital.*, t. 27, p. 400). L'auteur étudie la même matière colorante retirée cette fois de l'*cœnocyanine* du commerce, traitant cette dernière par HCl , qui précipite un colorant que l'alcool dissout et que l'éther reprécipite. — Le colorant obtenu par ces réactions répond à l'une des deux formules $\text{C}^{19}\text{H}^{16}\text{O}^4$ ou $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^4$, par dessiccation il se transforme en une comb. insoluble, espèce d'anhydride de la matière première. — H^2SO^4 détruit à chaud la matière colorante, il en est de même de KOH qui dans cette décomposition donne lieu à la formation de produits analogues à la pyrocatechine et à la phloroglucine. — La matière colorante est une substance acide qui donne des sels de K , Ag , Cu que l'auteur a analysés — il a préparé de même et analysé des dérivés bromés. G.-F. JAUBERT.

Recherches pharmacologiques sur quelques poisons; A. BENEDICENTI (*Annal. Chim. Farm.*, t. 26, p. 385; 15.9.97). — L'auteur a étudié des flèches empoisonnées ainsi que le suc du tronc et des racines du *strychnos maingazi* (Clarke) du *Lampong acer* et de l'*ipoh acer*. Le suc du tronc n'est pas toxique, mais seulement celui des racines et dans les racines la partie la plus toxique est retirée de l'écorce des racines. — L'auteur a recherché, sans résultat, la présence de la strychnine, de la brucine et de la curarine. — Le poison des racines est insoluble dans l'éther, mais soluble dans l'alcool. — Le poison des flèches contient de la strychnine et de la curarine. On ne peut pas conclure de cette constatation que le poison retiré de l'*ipoh acer* contient ces deux alcaloïdes car les indigènes font souvent des mélanges dans la préparation du poison destiné à leurs flèches. G.-F. JAUBERT.

Recherches sur la viscosité de quelques solutions de substances protéiques; F. BOTTAZZI (*L'Orosi*, t. 20, p. 253; août-

sept. 1897). — L'auteur a déterminé d'après la méthode d'Ostwald la viscosité de certaines solutions à 15° et à 39°, il a comparé le coefficient de viscosité η avec celui de l'eau. — Le serum de sang normal de chien (à 15°, $\eta = 2,0233$; à 39°, $\eta = 1,840$) le serum d'un chien ayant subi la nefrectomie (à 15°, $\eta = 2,0486$; à 39°, $\eta = 1,870$) la lymphe du chien (à 15°, $\eta = 1,573$; à 39°, $\eta = 1,468$) le lait (à 15°, $\eta = 2,2$; à 39°, $\eta = 2,2$). — L'auteur a déterminé encore le coefficient de viscosité de la bile du bœuf et du chien ainsi que η pour l'albumine d'œuf.

G.-F. JAUBERT.

Sur le pouvoir réfringent des hydrocarbures du pétrole et de leurs dérivés chlorés; Charles F. MABERY et Edward J. HUDSON (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 452; 13.6.97). — Les tableaux suivants contiennent les indices de réfraction des carbures retirés des pétrole de Pensylvanie, de l'Ohio et du Canada, après purification au moyen de SO^4H^2 fumant, et ceux des dérivés chlorés correspondants :

	PENNSYLVANIE.	OHIO.	CANADA.
Décane secondaire.....	0,4146	0,4113	0,4127
Décane normal.....	0,4093	0,4118	0,4138
Undécane normal.....	0,4163	0,4209	0,4231
Dodécane normal.....	0,4209	0,4241	0,4212
<i>Dérivés monochlorés.</i>			
$\text{C}^{10}\text{H}^{21}\text{Cl}$ secondaire (éb. 135-130°).....	0,4424	0,4470	"
$\text{C}^{10}\text{H}^{21}\text{Cl}$ normal (éb. 130-140°).....	0,4445	0,4437	"
$\text{C}^{11}\text{H}^{23}\text{Cl}$ " (éb. 146-150°).....	0,4433	0,4457	"
$\text{C}^{11}\text{H}^{23}\text{Cl}$ " (éb. 146-150°).....	"	"	0,4461
$\text{C}^{12}\text{H}^{25}\text{Cl}$ " (éb. 140-145°).....	0,4456	"	"
$\text{C}^{12}\text{H}^{25}\text{Cl}$ " (éb. 140-145°).....	"	"	0,4521
<i>Dérivés dichlorés.</i>			
$\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{Cl}_2$ secondaire (éb. 160-170°).....	0,4639	0,4770	"
$\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{Cl}_2$ normal (éb. 170-180°).....	0,4604	0,4647	0,4676
$\text{C}^{11}\text{H}^{22}\text{Cl}_2$ " (éb. 190-200°).....	"	0,4650	"
$\text{C}^{11}\text{H}^{22}\text{Cl}_2$ " (éb. 190-200°).....	"	"	0,4747

P. FREUNDLER.

Sur la constitution des pétroles de Pensylvanie, de l'Ohio et du Canada; étude de la portion bouillant entre 150 et 220°; Charles F. MABERY (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 419; 13.6.97). — Voici le résumé de ce long mémoire : 1° La portion du pétrole pensylvanien qui bout entre 150 et 220° est constituée principale-

ment par le *décane normal* (éb. = 173-174°), un *décane secondaire* (éb. = 163-164°); un *undécane* (éb. = 196-197°) et un *dodécane* (éb. = 214-216°). Elle renferme également une certaine quantité de *carbures aromatiques* (mésitylène, cumène, pseudocumène, cymène, isocymène, durène et isodurène). — La composition du *pétrole de l'Ohio* est sensiblement la même; on trouve toutefois une plus grande quantité de carbures aromatiques d'où une densité plus grande de l'huile minérale. — Le *pétrole Canadien* renferme les mêmes carbures saturés, et en plus une certaine quantité de naph-
tènes $C^{10}H^{18}$ qui bouillent entre 196 et 214°. — Les auteurs discutent les propriétés et les procédés de séparation des carbures du pétrole.

P. FREUNDLER.

Sur quelques nouveaux constituants des pétroles du Caucase; W. MARKONIKOFF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 974; 10.5.97). — Dans un travail précédent, l'auteur avait montré que les parties bouillant au-dessous de 60°, dans la dist. des pétroles caucasiens, étaient exclusivement formées de carbures paraffiniques. L'examen d'un échantillon particulier l'a conduit à des résultats différents. Si l'on consulte le tableau des fractionnements, on observe que le poids sp. s'abaisse avec la temp. d'ébull. jusqu'à une cert. lim., à laquelle il s'élève de nouveau. Ce poids est supérieur à celui des carb. paraff. bouill. aux temp. corresp., ce qu'on ne peut expliquer que par la présence de carbures cycliques. Dans les fract. 48-50° et 50-51°, on a reconnu, en effet, l'existence du cyclopentane, par formation d'un dérivé nitré, puis amidé, corresp. à l'amidocyclopentane de Wislicenus, f. à 157-158°. Les acides crist., formés concurremment au dérivé nitré, dans l'act. de AzO^3H , sont constitués, pour la plus grande partie, par de l'ac. glutarique, dont la format. indique l'existence primit. du pentaméthylène.

L'auteur espère éclaircir, à l'aide de ces exp., le proc. d'oxydat. des carbures cycliques à chaîne lat. L'examen de la fract. 91-93° a révélé l'exist. d'un carbure à chaînes lat. C^7H^{14} . Ce corps fournit, par nitration, un dérivé tertiaire $C^7H^{13}AzO^3$, bouil. à 98-99° et un peu de prod. second. L'amine et l'alcool corresp. ont été égal. préparés. Quant au carbure lui-même, C^7H^{14} , son poids spéc. est beaucoup plus faible que celui du diméthylpentaméthylène synthétique de Zelinsky et Rudsky; sa constitution est l'objet de recherches spéciales.

H. COPAUX.

Sur l'amidon soluble; W. SYNIEWSKI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2415). — Dans un travail récent (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2108),

colore en rouge et SO^4H^2 en bleu; elle est soluble en rouge orangé dans NaOH .

E. E. BLAISE.

Présence de la choline et de la trigonelline dans les graines de strophantus. Préparation de la strophantine; Hermann THOMS (*D. ch. G.*, t. 34, p. 271; 28.2.98). — La strophantine allemande se retire du strophantus hispidus; elle est amorphe et renferme toujours des substances azotées dont on peut la séparer au moyen du sulfate d'ammonium qui ne précipite que la strophantine. L'auteur opère de la manière suivante : Les graines contusées sont exprimées puis privées d'huile au moyen de l'éther de pétrole; on épuise alors au moyen de l'alcool à 70° froid. On chasse l'alcool par évaporation et reprend le résidu par l'eau. La solution aqueuse est additionnée d'acétate de plomb dont l'excès est précipité au moyen de $\text{SO}^4(\text{AzH}^4)^2$. Après filtration, on sursature de sulfate d'ammonium qui précipite la strophantine. Sa liqueur filtrée, acidifiée fortement par SO^4H^2 donne, avec l'iodobismuthate de K, un ppté rouge qu'on lave et qu'on décompose par CO^2Ag^2 . On filtre, précipite Ag par HCl , filtre et évapore au B.-M. Le résidu cristallisé renferme une partie facilement soluble dans l'alcool absolu froid, constituée par du chlorhydrate de choline, et une partie peu soluble dans ce vésicule, le chlorhydrate de trigonelline, qui a été identifié avec le sel correspondant de la méthylbétaine nicotique, par action des alcalis, de l'acide chlorhydrique et par la préparation des chloraurates.

La strophantine obtenue par l'auteur est amorphe; on sait que celle qu'on retire du *S. Kombé* cristallise au contraire aisément.

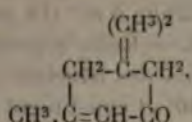
E. E. BLAISE.

Sur l'isophorone et la camphorone; J. BREDT et R. RUEBEL (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 299, p. 160 à 192; 22.12.97). — La constitution la plus plausible de la camphorone est exprimée par l'une des deux formules proposées par Kernigs et Eppen [*Bull.* (3), t. 8, p. 1116] :



On a admis généralement que la camphorone est identique avec l'une des phorones de condensation de l'acétone, not. la-phorone liq. fournie sous l'influence de la chaux anhydre ou de l'éthylate

de Na, c.-à-d. celle désignée sous le nom d'iso-acétophorone, à laquelle, d'après Gillet (*Bull. Acad. Belg.*, 1894), revient la formule :



Les auteurs arrivent à conclure en faveur de cette formule et établissent la non identité de la camphorone et de l'isoacétophorone. Quant à l'acétophorone produite par condensation de l'acétone sous l'influence de HCl, sa constitution est, d'après Claissen, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Les auteurs ont préparé l'isoacétophorone par l'action de CaO ou de $\text{C}^2\text{H}_5\text{ONa}$ sur l'acétone et ont constaté que les deux produits sont identiques. Le prod. brut se partage par distillation fractionnée dans le vide (10 mm.) en trois portions passant à 30° (oxyde de mésityle), à 60° (mésitylène) et à 90°, ou plus exactement à 89°; cette dernière est l'isoacétophorone. Celle-ci donne une *phénylhydrazone*, peu stable, $\text{C}^{15}\text{H}^{20}\text{Az}^2$, cristallisable en longues aiguilles jaunâtres qui f. à 68°. Elle fournit une *oxime* très stable, $\text{C}^9\text{H}^{15}\text{AzO}$, que la cristallisation fractionnée dans l'alcool aqueux partage en deux modif. qui f. l'une à 75-76°, l'autre à 100°. Leur mélange distille entre 95 et 135° (17 mm.) et n'a pu être séparé par distillation fractionnée. L'oxime fus. à 75° crist. en prismes du type hexagonal; quant à la modif. f. à 100°, elle paraît appartenir au type asym. (La modif. la moins fus., soit 102°, a déjà été observée par Tissié [*Ann. Chim. Phys.* (6), t. 29].

OXYDATION DE L'ISOACÉTOPHORONE. — Elle a été effectuée par agitation avec une sol. de MnO_4K , dont il a fallu un peu plus de 2 mol. pour 1 de phorone. Après séparation de MnO_2 ppté et sur-saturation par un acide, la solution a été épuisée par l'éther et l'extract éthéré a été soumis à la distillation fractionnée dans le vide. La portion passant le plus haut, soit à 195-210° (14 mm.), est un corps solide, imprégné d'une huile et qui, essoré, cristallise dans l'eau ou dans un mélange d'éther et de pétrole léger en belles tables incolores, f. à 99-100°, orthorh. et hémimorphes (mes. de Fock). C'est un ac. monobasique $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}_4$; son sel de Ca, $(\text{C}^9\text{H}^{13}\text{O}_4)^2\text{Ca}$, cristallise avec $2\text{H}_2\text{O}$. — La portion de 125-150° (14 mm.) renferme un autre *acide monobasique* $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^3$ liquide, dont le sel $(\text{C}^8\text{H}^{13}\text{O}^3)^2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ est cristall. par évapor. L'éther $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{O}^2\text{OC}^2\text{H}_5$ dist. à 104° (14 mm.). Cet acide donne une *oxime* $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{O}^3\text{Az}$ qui

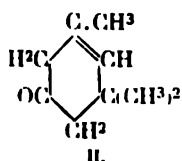
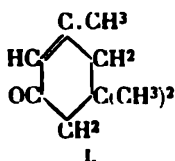
se ppte en lamelles par l'add. de pétrole léger à la sol. étherée. L'acide libre dist. à 145-147° (12 mm.). — La portion passant de 75 à 100° renferme la lactone $C^8H^{12}O^3$ de ce dernier acide, lactone qui, après rectification, distille à 80° (14 mm.) et régénère l'acide après sa transf. en sel de K. — Enfin la partie la plus volatile donne, après plusieurs distillations des lamelles qui, après une série de cristallisations, f. à 139-140° et constituent l'ac. diméthylsuccinique *asym.* ayant ainsi que ses dér., anhydrides et anilides, les caractères de l'ac. décrit par Auschütz et Kerp. Cet acide a été aussi obtenu directement par oxydation de l'ac. $C^8H^{14}O^3$.

La production d'ac. diméthylsuccinique $(CH^3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup CH^3-CO^2H \\ \diagdown CO^2H \end{smallmatrix}$ montre que l'acétophorone doit renfermer le groupe $\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} \diagup C... \\ \diagdown C... \end{smallmatrix}$ or, aucune des formules proposées n'offre ce groupement. Les auteurs admettent donc que dans la condensation de 3 mol. d'acétone, il se forme d'abord la dicétone $\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} \diagup CH^3.CO.CH^3 \\ \diagdown CH^3.CO.CH^3 \end{smallmatrix}$ qui, comme dicétone 1.5, doit (d'après Knoevenagel) se dédoubler en eau et Δ_2 céto-cyclohexène $\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} \diagup CH^3-CO \\ \diagdown CH^3-C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup CH \\ \diagdown CH^3 \end{smallmatrix}$. En admettant cette formule par l'isoacétophorone, le prod. d'oxydation $C^8H^{14}O^4$ serait l'ac. cétonique $(CH^3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup CH^3.CO-CO^2H \\ \diagdown CH^3.COCH^3 \end{smallmatrix}$; l'ac. $C^8H^{14}O^3$ devient alors $(CH^3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup CH^3CO^2H \\ \diagdown CH^3.CO.CH^3 \end{smallmatrix}$ et sa lactone, $(CH^3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup CH^3.CO \\ \diagdown CH^3-C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown CH^3 \end{smallmatrix}$; la formation d'ac. diméthylsuccinique ne soulève pas de difficulté. — Parmi les prod. d'oxydation de l'isoacétophorone, les auteurs signalent encore un ac. monobasique cristallisé en tables f. à 53°, ayant pour compos. $C^7H^{12}O^4$ et un ac. f. à 157° et cristallisable en lamelles.

ED. WILLM.

Recherches sur la camphorone, l'isophorone et l'oxyde de mésityle; W. KERP et Fr. MULLER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 299; p. 193 à 235; 22.12.97). — Indépendamment de Bredt et Ruebel, l'auteur arrive à la même constitution pour l'*isoacétophorone*, admettant comme eux qu'elle résulte de la déshydratation d'une dicétone 1.5 produite par la réaction de l'acétone sur l'oxyde de mésityle. Il est possible, comme le pensent aussi Kerp et Ruebel, que l'isophorone ne soit pas homogène et soit formée de 2 isomères

différant par la position de la double liaison :

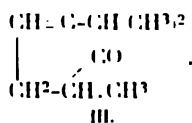
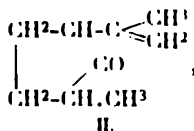
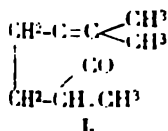


Le prod. brut de condens. de l'acétone par $\text{C}^2\text{H}^5\text{ONa}$ renferme un composé $\text{C}^{12}\text{H}^{18}\text{O}$, déjà observé par Pinner et que celui-ci a nommé *xylitone*. La xylitone résulte de la condensation de l'isophorone avec de l'acétone et doit renf. l'un des groupements.



suiv. que l'isophorone renferme $-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{CH}=$ ou $-\text{CH}^2-(\text{CO}-\text{CH}_2-$. Dans le 2^e cas, elle doit pouvoir se condenser avec la benzaldéhyde; c'est ce qui a lieu en effet; il en résulte que l'isophorone d'où elle dérive correspond à la formule II. Dans la xylitone, la condensation de la 4^e moléc. d'acétone porte sur le groupe CH^2 *ortho* ou *para* à l'égard de $\text{C(CH}_3)_2$ de l'isophorone.

La camphorone donne avec l'ac. sulfureux un ac. dihydrocamphorone-sulfonique; mais la phorone régénérée de cet ac. sulfonique est différente de la camphorone primitive et donne une oxime f. à 82° au lieu de 121°; l'auteur la désigne par β et si la camphorone a pour constitution l'une des formules I ou II proposées par Bredt, la β -camphorone doit être II ou III.

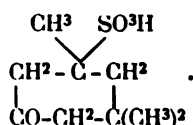


Dans ces derniers temps, on a décrit diverses cétones cycliques $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$; l'une par Wallach [*Bull.* (3), t. 16, p. 1979] dont l'oxime fond à 85-87°; une autre, le *nopinone*, par Baeyer (*Bull.*, t. 16, p. 1975), dont l'oxime est liq.; enfin Tiemann (*Bull.*, t. 18, p. 911) a obtenu une *isocamphorone* bouillant à 217° par oxydation de l'ac. β -campholénique, isocamphorone qui diffère de l'iso-acétophorone par la position des groupes CH^3 (CH^3) et CH^3 en position *ortho*.

Prépar. de l'isophorone. — Les auteurs font agir l'éthylate de Na, incomplètement desséché sur l'acétone à froid (70 gr. de Na pour 1 lit. d'acétone). Les produits de condensation varient avec la durée

du contact : après 4 ou 5 jours, on n'obt. que de l'oxyde de mésityle; après 8 à 10 jours, on obtient 14 0/0 d'isophorone brute; enfin, pour obt. la xylitone, il faut attendre 2 à 3 semaines. A la rectification dans le vide, l'isophorone passe à 98-100° (16 mm.) et la xylitone de 120 à 130°. — L'isophorone fixe Br², mais le dibromure n'a pas été obtenu pur. Le produit d'addition de HBr est très instable.

Acide triméthyl(1.3.3)-cyclohexanone(5)-sulfonique(1)



— La fixation de SO³ sur l'isophorone délayée dans l'eau s'effectue après 15 à 20 jours (pour l'oxyde de mésityle, cette fixation n'exige que 20 heures, ce qui permet de séparer les 2 cétohes plus complètement que par distillation). Après expulsion de SO³ en excès, on sature par CO³Na², on évapore dans le vide et on fait cristalliser la masse saline dans l'alcool; c'est le sel C⁹H¹⁵O.SO³Na. Le sel de Ba crist. avec 2H²O.

L'ac. sulfonique fourni par l'oxyde de mésityle est l'ac. *isobutyloctosulfonique* (CH³)₂ - C < $\begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ dont le sel de Na (+H²O)

a déjà été obt. par Pinner; le sel (C⁶H¹¹OSO³)²Ba + 2H²O cristallise dans l'alc. chaud en lamelles blanches. Le sel de Ag est très sol. et instable. L'oxime C⁶H¹¹(AzOH)SO³H, très sol. dans l'eau, peu dans l'alcool abs., crist. dans ce dernier en beaux crist. se décomp. à 185-190°; son sel de Na, C⁶H¹¹(AzOH)SO³Na, cristallise dans l'alcool en aiguilles décomp. à 218°; le sel de Ba (+H²O) cristallise en lamelles.

Dihydro-isophorylamine ou *triméthyl(1.3.3)-amino(5)-cyclohexane*. — La réduction de l'isophoronoxime par Na a fourni à Kerp (*Bull.*, t. 16, p. 1069) une base C⁹H¹⁵AzH² dist. à 81-85° (18 mm.), aussi obtenu par Knœvenagel (*Bull.*, t. 20, p. 56). Comme il restait des doutes sur la composition de cette base, qui pouvait être C⁹H¹⁷AzH², les auteurs ont préparé celle-ci par l'action du formiate d'ammonium sur l'isophorone et l'ont trouvée différente de l'isophorylamine. — La dihydrobase est un liq. limpide dist. à 183-185°. L'oxalate (C⁹H¹⁷AzH²)²C²O⁴H², peu sol. dans l'alcool, se dépose en lamelles f. à 221°,5; l'urée est en beaux cristaux f. à 125-125°,5 (celle de l'isophoxylamine f. à 185°).

Oxydation de l'isophorone. — Cette oxydation effectuée par l'hypobromite de Na (il se forme CHBr³ et CBr⁴) et achevée par MnO⁴K,

en humus, à l'aide d'un oxydant. Une solution sucrée, neutre, additionnée de MnO^4K , se colore en brun, en même temps que le permanganate est décoloré. Après repos, il précipite des flocons, noirs et grenus, après dessiccation, et correspondant par leur analyse à l'humine de Hoppe-Seyler. Si, dans cette opération, on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution colorée, on obtient l'acide humique.

Les auteurs ont renouvelé cette expérience. Le ppté obtenu a été lavé à l'alcool et l'éther, séché à 105° ; il est soluble dans ClH conc., avec dégagement de Cl , dans SO^4H^2 étendu, en présence de $C^{20}O^4H^2$, et ces dissolutions incolores ne montrent pas trace de matières humiques.

L'analyse prouve que c'est en réalité un mélange de potasse et d'hydrates de Mn avec une faible quantité de matières carbonées.

Il ne se forme donc pas de matière humique dans l'oxydation du sucre par MnO^4K .

H. COPAUX.

Sur les produits formés dans l'action de la trypsine sur la caséine (I); F. RÖHMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1978; 27.9.97). —

La trypsine, ferment contenu dans le pancréas, partage, avec les acides, la propriété de transformer les mat. albuminoïdes en un mélange de corps peptoniques et de comp. crist., acides amidés des séries grasse et aromat. Elle offre, sur les acides, l'avantage d'opérer une décomp. moins profonde et de provoquer certaines réact. second. L'auteur signale, en particulier, la formation de leucine (ac. α -amido-isobutylacétique); ce qui lui permet d'indiquer une méthode simple pour la prép. de ce corps. La mat. albuminoïde, soumise à l'exp., est la caséine. La trypsine est prép. par digestion de la glande pancréatique en présence de $CHCl^3$, avec addition de soude, puis de thymol. Le préc., obtenu par SO^4Am^2 , est filtré, séché sur l'alumine, enfin, dissous dans l'eau et dialysé. La liqueur filtrée dissout promptement la fibrine. Ajoutée à la caséine, elle donne, en quelques jours, de grandes quant. de tyrosine et de leucine. En opérant sur des masses importantes, on peut obtenir des produits purs, par exemple, le chlorhydrate d'éther tyrosinéthylique, sol. dans H^2O , fus. à 166° . Dans la liqueur, neutralisée après filtration, puis concentrée, la leucine précipite. L'ancienne méth. de purific., basée sur la formation de composés insol. de cuivre et de leucine, remplit imparfaitement son but; la préc. cuprique est un mélange d'ac. amidés et ne contient pas la leucine totale. Il est préférable de dissoudre le corps brut dans ClH , de séparer le chlorhydrate cristallisé et de le transformer, par l'alcool absolu, bouillant, addit.

donne un mélange d'acides qui, isolés par l'éther, se partagent par distillation fractionnée en portions passant de 100 à 155° et de 155 à 190° (15 mm.). La portion la plus volatile renferme de l'ac. diméthylsuccinique *asym.* $C^6H^{10}O^4$; la seconde, un acide $C^6H^{10}O^4$ qui cristallise dans l'eau en grandes tables d'apparence orthorh., f. à 102-103°, très sol. dans l'eau, l'alcool, l'éther et le benzène chaud.

Nitrobenzylidénisophorone $C^9H^{12}O = CH.C^6H^4(AzO^2)$. — Elle a été obt. en faisant passer un courant de HCl dans un mélange refroidi d'isophorone et d'aldéhyde nitrobenzoïque. Après quelques jours, le prod. se prend en une masse cristalline. En dissolvant celle-ci dans $CHCl^3$, il y a dégag. de HCl; on traite cette sol. par KOH, on la lave avec de l'eau et on ajoute du pétrole qui précipite des flocons bruns. L'eau mère renferme le produit cherché qui cristallise par évaporation en aiguilles concentriques f. à 159-161°.

Xylitone $C^{12}H^{18}O$. — On a vu dans quelles circonstances elle se produit. On l'a purifiée en la transf. en semicarbazone qui, séparée par cristall. fract. dans $CHCl^3$, fond entre 174 et 178°. Isolée de nouveau, la xylitone dist. à 120-122° (14 mm.), c'est une huile épaisse d'une odeur d'ess. de géranium. Son *oxime* $C^{12}H^{18}.AzOH$ est un liquide dist. à 162-164° (14 mm.). — Son oxydation par MnO^4K donne de l'ac. diméthylsuccinique et d'autres acides parmi lesquels se trouve sans doute l'ac. $C^9H^{14}O^4$ de Bredt et Ruebel. — La xylitone donne, avec la benzaldéhyde, un produit de condensation, la *benzylidène-xylitone* $C^{12}H^{16}O = CH.C^6H^5$, huile distillant à 230-240° (14 mm.).

Camphorone. — Dans le but de l'isoler du produit brut, les auteurs ont cherché à produire sa combinaison avec SO^3H^2 . L'ac. dihydrocamphorone-sulfonique se produit facilement après 15 jours de contact; mais en voulant remettre la phorone en liberté par un alkali, on a obtenu un isomère, la *β-camphorone*. — Le sel de Ba de l'ac. sulfonique $(C^9H^{12}O.SO^3)^2Ba + 2H^2O$ cristall. dans l'alcool en beaux cristaux. — La *β-camphorone* est un liq. incolore dist. à 79-80° (14 mm.); distill. avec la vap. d'eau. Son *oxime* cristallise dans l'alcool froid et f. à 82-82°,5. — La *β-camphorone* donne, avec l'aldéhyde benzoïque, un produit de condensation, $C^9H^{12}O = CHC^6H^5$ ou $(C^9H^{12}O)^2 = CH.C^6H^5$, qui distille à 200-205° (14 mm.). ED. WILLM.

Sur la prétendue formation d'humine par oxydation du sucre à l'aide du permanganate de potassium; H. von FEILITZEN et B. TOLLENS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2581-2584; 22.11.97). — Dans un travail sur la formation de l'humus, Benni, admettant que l'humification est une oxydation, prétend avoir transformé le sucre

de ClH , en chlorhydrate d'éther leucinéthylque. La leucine est enfin régénérée par la potasse. Le chlorhydrate d'éther dévie le plan de polaris.; si on le chauffe en tube scellé à 200° , le pouv. rot. tombe à un minimum et il reste un chlorhydrate inactif d'éther leucinéthylque, fus. à 112° . L'acide leucique, $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^3$, a été préparé en dissolvant la leucine dans SO^3H^2 conc. qu'on additionne ensuite d' AzO^2K . Il fond à 78° . L'acide inactif fond à 74° .

H. COPAUX.

Sur la matière colorante des raisins rouges (II); H. SOSTEGNI (*Gazz. Chim. ital.*, t. 27, p. 475; 30.11.97). — L'auteur a déjà publié une partie de ses travaux sur ce sujet (*Staz. sperien. agric. ital.*, t. 27, p. 400). L'auteur étudie la même matière colorante retirée cette fois de l'*œnocyanine* du commerce, traitant cette dernière par HCl , qui précipite un colorant que l'alcool dissout et que l'éther reprécipite. — Le colorant obtenu par ces réactions répond à l'une des deux formules $\text{C}^{19}\text{H}^{16}\text{O}^4$ ou $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^4$, par dessiccation il se transforme en une comb. insoluble, espèce d'anhydride de la matière première. — H^2SO^4 détruit à chaud la matière colorante, il en est de même de KOH qui dans cette décomposition donne lieu à la formation de produits analogues à la pyrocatechine et à la phloroglucine. — La matière colorante est une substance acide qui donne des sels de K, Ag, Cu que l'auteur a analysés — il a préparé de même et analysé des dérivés bromés. G.-F. JAUBERT.

Recherches pharmacologiques sur quelques poisons; A. BENEDICENTI (*Annal. Chim. Farm.*, t. 26, p. 385; 15.9.97). — L'auteur a étudié des flèches empoisonnées ainsi que le suc du tronc et des racines du *strychnos maingazi* (Clarke) du *Lampong acer* et de l'*ipoh acer*. Le suc du tronc n'est pas toxique, mais seulement celui des racines et dans les racines la partie la plus toxique est retirée de l'écorce des racines. — L'auteur a recherché, sans résultat, la présence de la strychnine, de la brucine et de la curarine. — Le poison des racines est insoluble dans l'éther, mais soluble dans l'alcool. — Le poison des flèches contient de la strychnine et de la curarine. On ne peut pas conclure de cette constatation que le poison retiré de l'*ipoh acer* contient ces deux alcaloïdes car les indigènes font souvent des mélanges dans la préparation du poison destiné à leurs flèches. G.-F. JAUBERT.

Recherches sur la viscosité de quelques solutions de substances protéïques; F. BOTTAZZI (*L'Orosi*, t. 20, p. 253; août-

sept. 1897). — L'auteur a déterminé d'après la méthode d'Ostwald la viscosité de certaines solutions à 15° et à 39°, il a comparé le coefficient de viscosité η avec celui de l'eau. — Le serum de sang normal de chien (à 15°, $\eta = 2,0233$; à 39°, $\eta = 1,840$) le serum d'un chien ayant subi la nefrectomie (à 15°, $\eta = 2,0486$; à 39° $\eta = 1,870$) la lymphe du chien (à 15°, $\eta = 1,573$; à 39°, $\eta = 1,400$) le lait (à 15°, $\eta = 2,2$; à 39°, $\eta = 2,2$). — L'auteur a déterminé encore le coefficient de viscosité de la bile du bœuf et du chien ainsi que η pour l'albumine d'œuf.

G.-F. JAUBERT.

Sur le pouvoir réfringent des hydrocarbures du pétrole et de leurs dérivés chlorés; Charles F. MABERY et Edward J. HUDSON (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 452; 13.6.97). — Les tableaux suivants contiennent les indices de réfraction des carbures retirés des pétrole de Pensylvanie, de l'Ohio et du Canada, après purification au moyen de SO^2H^2 fumant, et ceux des dérivés chlorés correspondants :

	PENNSYLVANIE.	OHIO.	CANADA.
Décane secondaire.....	0,4146	0,4113	0,4127
Décane normal.....	0,4093	0,4118	0,4136
Undécane normal.....	0,4163	0,4200	0,4231
Dodécane normal.....	0,4209	0,4241	0,4212
<i>Dérivés monochlorés.</i>			
$\text{C}^{10}\text{H}^{19}\text{Cl}$ secondaire (éb. 135-130°).....	0,4424	0,4470	"
$\text{C}^{10}\text{H}^{19}\text{Cl}$ normal (éb. 130-140°).....	0,4443	0,4437	"
$\text{C}^{11}\text{H}^{21}\text{Cl}$ " (éb. 146-150°).....	0,4433	0,4457	"
$\text{C}^{11}\text{H}^{21}\text{Cl}$ " (éb. 146-150°).....	"	"	0,4461
$\text{C}^{12}\text{H}^{23}\text{Cl}$ " (éb. 140-145°).....	0,4456	"	"
$\text{C}^{12}\text{H}^{23}\text{Cl}$ " (éb. 140-145°).....	"	"	0,4521
<i>Dérivés dichlorés.</i>			
$\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{Cl}_2$ secondaire (éb. 160-170°).....	0,4639	0,4770	"
$\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{Cl}_2$ normal (éb. 170-180°).....	0,4604	0,4617	0,4676
$\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{Cl}_2$ " (éb. 190-200°).....	"	0,4650	"
$\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{Cl}_2$ " (éb. 190-200°).....	"	"	0,4747

P. FREUNDLER.

Sur la constitution des pétroles de Pensylvanie, de l'Ohio et du Canada; étude de la portion bouillant entre 150 et 220 Charles F. MABERY (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 419; 13.6.97) — Voici le résumé de ce long mémoire : 1° La portion du pétrole pensylvanien qui bout entre 150 et 220° est constituée principal

ment par le *décane normal* (éb. = 173-174°), un *décane secondaire* (éb. = 163-164°); un *undécane* (éb. = 196-197°) et un *dodécane* (éb. = 214-216°). Elle renferme également une certaine quantité de *carbures aromatiques* (mésitylène, cumène, pseudocumène, cymène, isocymène, durène et isodurène). — La composition du *pétrole de l'Ohio* est sensiblement la même; on trouve toutefois une plus grande quantité de carbures aromatiques d'où une densité plus grande de l'huile minérale. — Le *pétrole Canadien* renferme les mêmes carbures saturés, et en plus une certaine quantité de naphthènes $C^{10}H^{18}$ qui bouillent entre 196 et 214°. — Les auteurs discutent les propriétés et les procédés de séparation des carbures du pétrole.

P. FREUNDLER.

Sur quelques nouveaux constituants des pétroles du Caucase; W. MARKONIKOFF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 974; 10.5.97). — Dans un travail précédent, l'auteur avait montré que les parties bouillant au-dessous de 60°, dans la dist. des pétroles caucasiens, étaient exclusivement formées de carbures paraffiniques. L'examen d'un échantillon particulier l'a conduit à des résultats différents. Si l'on consulte le tableau des fractionnements, on observe que le poids sp. s'abaisse avec la temp. d'ébull. jusqu'à une cert. lim., à laquelle il s'élève de nouveau. Ce poids est supérieur à celui des carb. paraff. bouill. aux temp. corresp., ce qu'on ne peut expliquer que par la présence de carbures cycliques. Dans les fract. 48-50° et 50-51°, on a reconnu, en effet, l'existence du cyclopentane, par formation d'un dérivé nitré, puis amidé, corresp. à l'amidocyclopentane de Wislicenus, f. à 157-158°. Les acides crist., formés concurremment au dérivé nitré, dans l'act. de AzO^3H , sont constitués, pour la plus grande partie, par de l'ac. glutarique, dont la format. indique l'existence primit. du pentaméthylène.

L'auteur espère éclaircir, à l'aide de ces exp., le proc. d'oxydat. des carbures cycliques à chaîne lat. L'examen de la fract. 91-93° a révélé l'exist. d'un carbure à chaînes lat. C^7H^{14} . Ce corps fournit, par nitration, un dérivé tertiaire $C^7H^{13}AzO^2$, bouil. à 98-99° et un peu de prod. second. L'amine et l'alcool corresp. ont été égal. préparés. Quant au carbure lui-même, C^7H^{14} , son poids spéc. est beaucoup plus faible que celui du diméthylpentaméthylène synthétique de Zelinsky et Rudsky; sa constitution est l'objet de recherches spéciales.

H. COPAUX.

Sur l'amidon soluble; W. SYNIEWSKI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2415). — Dans un travail récent (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2408),

Wroblewski décrit un amidon soluble, dont l'eau froide (?) dissoudrait 4 0/0, colorable en bleu par l'iode, ne réduisant pas la liqueur de Fehling, et qui, selon lui, ne serait autre chose que le premier produit de l'hydrolyse de l'amidon, la première dextrine. — L'auteur obtient l'amidon soluble de la manière suivante : on introduit peu à peu 50 gr. de peroxyde de sodium du commerce dans 500 gr. d'eau bien refroidie, et on ajoute 50 gr. de fécule de pomme de terre en suspension dans 500 gr. d'eau. Au bout d'une heure la réaction est terminée, et on précipite le liquide par l'alcool à 95 0/0. On obtient une masse gommeuse, qu'on reprend par l'eau froide et qu'on neutralise par l'acide acétique. Il se forme un précipité qu'on redissout et reprécipite par l'acide acétique à plusieurs reprises, et finalement par l'alcool. On lave à l'alcool, à l'éther, et on sèche dans le vide. On obtient ainsi une poudre blanche qui répond à la formule $3C^6H^{10}O^5 \cdot H^2O$, ou à un multiple. Sa solubilité à froid est 12,5; il se dissout à chaud en toutes proportions. Il est dextrogyre; le pouvoir rotatoire varie avec la concentration de $182^{\circ},66$ pour une solution à 2,5 0/0, à $189^{\circ},50$ pour une solution à 12,6 0/0 ($T=20^{\circ}$). — Le rendement en amidon soluble s'élève à 90 0/0 du poids de fécule employée.

A. FERNBACH.

Etude sur le sucre réducteur contenu dans 13 variétés de maïs; C. ISTRATI et G. GETTINGER (*Bull. Soc. sc. de Bucarest*, 1897, p. 516). — Cette étude a pour objet de rechercher si les tiges vertes de maïs peuvent être utilisées comme source de saccharose. Elle renferme de nombreux tableaux synoptiques se rapportant au pourcentage des matières sucrées suivant l'époque de la récolte et la variété du maïs utilisé.

E. E. BLAISE.

Les substances protéiques du myocarde; F. BOTTAZZI et V. DUCCESCHI (*Arch. ital. de biol.*, t. 28, p. 395). — Le tissu de myocarde contient 4 substances albuminoïdes coagulables : un paramyosinogène coagulable à $46-48^{\circ}$ un myosinogène coagulable à 56 et 65° ; une myoglobuline coagulable à $71-73^{\circ}$; une myoalbumine coagulable à $79-82^{\circ}$. Il contient en outre une nucléoalbuminoïde coagulable à $60-65^{\circ}$, et renfermant 3,5 0/0 de phosphore.

Le paramyosinogène représente de 29,0 à 34,5 0/0 du total des substances albuminoïdes coagulables; le myosinogène en représente 60,2 à 63,2 0/0. Enfin la nucléoalbuminoïde existe dans le myocarde en quantité beaucoup plus grande que dans les autres muscles.

ARTHUS.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur le carbone bivalent. — Chimie du méthylène; J. U. NEF [*Lieb. Ann. Ch.*, t. 298, p. 202 à 374 (23.11.97); V. les notes antérieures, *Bull.* (3), t. 10, p. 774; t. 14, p. 385, et t. 16, p. 241]. — L'auteur distingue deux classes de comp. non saturés : dans les uns, A, deux atomes voisins sont unis par une double ou triple liaison (éthylène, acétylène, chlore, etc.); dans les autres, B, les valences libres n'appartiennent qu'à un seul et même élément ($=\text{AzH}^2$; $=\text{CH}^2$; $=\text{C}=\text{O}$; $=\text{C}=\text{AzR}$, etc.). — Le comp. non saturé provoque la dissociation du corps qui s'ajoute, p. ex. $\text{Br}^2=\text{Br}+\text{Br}$, $\text{HX}=\text{H}+\text{X}$, et lui-même, si les valences ne sont pas libres, prend en quelque sorte l'état naissant dans lequel il puise son énergie, comme H naissant est plus actif que la moléc. H^2 libre. L'auteur donne une liste des corps qui se fixent facilement sur les comp. non saturés en indiquant la place où se fait la rupture de la moléc., p. ex. $\text{H}-\text{Cl}$; $\text{H}-\text{SO}^2\text{H}$; $\text{H}-\text{AzR}^2$; $\text{H}-\text{OH}$; $\text{Cl}\equiv\text{Cl}$; $\text{R}-\text{I}$; $\text{Cl}-\text{AlCl}^2$, etc. etc. Tel est le thème que développe l'auteur dans son introduction comprenant une série de chapitres dont le dernier est intitulé *Problème du méthylène* : Les comp. d'addition renfermant du C saturé tendent à se dédoubler en méthylène ou dér. du méthylène, mais la plupart de ces dér. sont si susceptibles de réaction qu'ils ne peuvent être isolés et l'on ne peut espérer d'isoler que ceux de ces dér. qui n'entrent pas immédiatement en réaction avec l'eau ou l'alcool et qui ne se transforment pas en dér. éthyléniques. L'étude de beaucoup de dér. de l'acétylène a fait voir que certains d'entre eux constituent des dér. du méthylène, c.-à-d. de l'acétylidène $\text{CH}^2=\text{C}$. Tels sont le diiodacétylène de Behrend, le bromacétylène de Sabanejeff, le chloracétylène de Wallach, dér. auxquels reviennent les formules $\text{I}^2\text{C}=\text{C}$; $\text{BrHC}=\text{C}$; $\text{ClHC}=\text{C}$. Ainsi les dér. de C^2H^2 sont ou des dér. de l'acétylène $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ou des dér. de l'acétylidène $\text{H}^2\text{C}=\text{C}$. Les premiers, comme l'iodacétylène de Paterno $\text{CH}=\text{Cl}$, sont des corps d'une odeur agréable, peu susceptibles de réaction; les autres ont une odeur désagréable, sont très vénéneux, souvent spontanément inflammables et très aptes à entrer en réaction.

A. RÉACTIONS DU DIPHÉNYLMÉTHYLÈNE ET DU PHÉNYLMÉTHYLÈNE NAISSANTS. — Le bromodiphénylméthane, préparé d'après Friedel

et Balsohn, fond à 45° et distille à 170° (10 mm.); il réagit déjà à froid, par une double décomp. *apparente* avec l'eau, l'alcool, AzH^3 , CAzH . Après deux jours de contact avec l'eau, il est converti en *benzhydrol* $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\cdot\text{CHOH}$, tandis que l'action de l'eau à 100° ne donne que l'*éther du benzhydrol* $[(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{CH}]^2\text{O}$; le benzhydrol lui-même n'est pas modifié à 100°. Le benzhydrol est sol. dans l'alcool et crist. dans la ligr. bouil. en aiguilles fus. à 69°; l'*éther* est très peu sol. dans l'alcool, fond à 110° et bout à 265° par 15 mm. L'aut. attribue la formation de ce corps à une dissociation de *bra. mure* en HBr et $(\text{C}^6\text{H}^5)^2=\text{C}$, puis fixation d'eau sur ce dernier.

Chauffé à 320° pendant 3 à 4 h., le benzhydrol a donné 30 0/0 d'*éther* et 53 0/0 de benzhydrol inaltéré. Chauffé à 350°, l'*éth.* du benzhydrol a donné 70 0/0 d'un mél. de *benzophénone* et de *diphénylméthane*. A 340°, avec 1/3 de son poids d'eau, il a donné 10 0/0 de benzhydrol et 73 0/0 d'*éther* inaltéré. Ces réactions s'expliquent parla dissociation en diphénylméthylène et eau, puis décompos. de l'eau.

En chauffant pendant quelques heures le benzhydrol ou son *éther* à 300°, il distille de l'eau et l'on obtient comme produits principaux de la *benzophénone*, du *tétraphényléthane* et une petite quantité de *diphénylméthane*. — Le tétraphényléthane $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{CH}=\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^5)^2$ crist. dans un mélange de benzène et d'alcool en crist. fus. à 221°. Il résulte d'une réaction secondaire de H^2 sur le *tétraphényléthylène*, condensation de 2 mol. de diphénylméthylène, H^2 étant donné par l'action de $(\text{C}^6\text{H}^5)^2=\text{C}<$ naissant sur H^2O pour donner la *benzophénone*. Le diphénylméthane a une origine analogue. — L'*ac. benzilique* $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{C}(\text{OH})\text{CO}^2\text{H}$ éprouve une décomposition semblable en se dissociant d'abord en $(\text{C}^6\text{H}^5)^2=\text{C}<$, H^2O et CO^2 . Comme produit secondaire résultant de H naissant, se trouve en plus l'*ac. diphénylacétique*. — Cette dissociation de l'*ac. benzilique* rappelle celle des *imides*, en sol. alcaline, $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}:\text{C}<\overset{\text{OH}}{\text{CO}^2}\text{R} = \text{C}^6\text{H}^5\text{Az}:\text{C}<$

$\overset{\text{OH}}{\text{CO}^2}\text{R}$ (*isonitrile*) et $\overset{\text{OH}}{\text{CO}^2}\text{R}$. — Les autres α -oxyacides ou certains d'entre

eux se dissocient-ils de même? C'est le cas au moins pour le lactate de calcium qui, en sol. aq., se décompose à la lumière en *carbonate*, alcool et *ac. acétique* (Duelaux). Il y a d'abord dissoc. en $\text{CH}^3\cdot\text{CH}<$ et $\text{HO}-\text{CO}^2\text{Ca}$, puis l'éthylidène décomp. H^2O pour donner de l'aldéhyde et de l'alcool ainsi que de l'*ac. acétique* par oxydation de l'aldéhyde par l'air. — C'est encore à des dissociations du même ordre que se ramène les doubles décompos., les réactions par condensation (de Friedel et Crafts, Zincke, etc.) du bromure de diphé-

nylméthyle et du bromure de benzyle, ainsi que les condensations obtenues par Baeyer avec le benzhydrol et l'alcool benzylique.

Réactions de l'éther malonique, du cyanure de benzyle, de la désoxybenzoïne, etc., avec les éthers halogénés en présence d'un alcali. Réactions (Frankland, Wurtz, Fittig) des métaux sur les éthers halogénés. — C'est toujours sur le principe des dissociations préalables que l'auteur explique ces réactions; nous devons nous borner à signaler cette discussion.

B. SUR LES RÉACTIONS DE LA BENZALDÉHYDE, DE L'OXYPHÉNYLMÉTHYLÈNE ET DE L'ACÉTOXYPHÉNYLÈNE NAISSANTS. — Les aldéhydes, cétones et ac. gras sont des comp. non saturés en raison de la double liaison entre C et O. Ils sont plus susceptibles d'addition que beaucoup de comp. à liaisons éthyliques; seulement leurs prod. d'addition sont instables, leur dissociation ayant lieu à basse température; p. ex. $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{OH})^2$ (aldéhyde hydratée), $\text{CH}^3.\text{C}(\text{OH})^3$ (ac. orthoacétique), $\text{O}=\text{C}(\text{OH})^2$ et $\text{C}(\text{OH})^4$ (ac. méta- et orthocarboniques), par contre, l'hydrate de chloral est stable jusqu'à 98°. De semblables prod. d'addition subsistent en partie en sol. aqueuse, mais en équilibre mobile avec les prod. de dissociation. Cette dissociation peut du reste se faire dans diverses directions: ainsi, le dihydrate d'éthylidène $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{OH})^2$ peut théoriquement se dédoubler en eau et soit alcool vinylique $\text{CH}^2:\text{CH}(\text{OH})$, aldéhyde $\text{CH}^3.\text{CH}:\text{O}$ ou oxyéthylidène CH^3-COH (voir plus loin).

Réaction entre la benzaldéhyde et l'anhydride acétique. — Un mélange de ces deux corps en p. égales avec la moitié de leur poids d'ac. acétique crist., fournit déjà lentement à froid du diacétate de benzylidène $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^3\text{O})^2$; la réaction est plus complète à 150-180°. Le diacétate de benzylidène fond à 46° et dist. à 154° par 20 mm.; la distill. sous pression ordinaire le dissocie en ses constituants. L'intervention de l'ac. acétique est indispensable, ce que l'auteur explique en admettant qu'il se forme d'abord le prod. d'addition $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OC}^2\text{H}^3\text{O} \end{smallmatrix}$ qui se dissocie de nouveau en donnant de la benzaldéhyde à l'état naissant susceptible de fixer l'anhydride acétique.

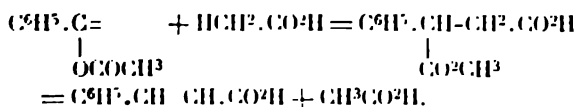
Peroxyde de benzoylacétyle $\begin{smallmatrix} \text{CH}^3\text{CO}-\text{O} \\ \text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}-\text{O} \end{smallmatrix}$. — Ce corps se produit

lorsqu'on abandonne au contact de l'air un mélange de 125 gr. de benzaldéhyde et de 250 gr. d'anhydride acétique (2 moléc.); à la lumière diffuse, l'aldéhyde a complètement disparu après 43 jours; à la lumière solaire, après 20 à 25 jours. On perçoit après quelques

l'action directe de l'O de l'air : l'eau en présence serait d'abord décomposée et l'hydrogène naissant donnerait, avec l'oxygène de l'air, H^2O^2 qui serait ensuite dissocié (voir le mémoire pour le détail de cette discussion).

Action de C^6H^5NaO et de KOH sur l'aldéhyde benzoïque. — La décomp. de l'aldéhyde benzoïque en ac. benzoïque et alcool benzylique par les alcalis est due à la form. de *phényloxyméthylène* $C^6H^5.C(OH)=$ peu dissoc. du ω -dioxytoluène d'abord produit; ce *phényloxyméthylène* décomp. ensuite H^2O pour donner $C^6H^5.CO^2H$ tandis que H^2 se porte sur une mol. d'aldéhyde. En ajoutant HgO ou une sol. ammoniacale de Ag , il y a réduction de métal par cet H^2 et toute l'aldéhyde est transformée en acide. La formaldéhyde se comporte d'une manière analogue. La conclusion à tirer de là c'est que l'eau n'intervient pas seulement comme dissolvant mais d'une manière active par ses prod. de dissociation sur des dér. méthyléniques. La même conclusion est applicable à une foule de phénomènes, tels que les fermentations, la réduction de CO^2 par les plantes à la lumière, etc.

Sur la réaction de Perkin; form. d'ac. cinnamique par l'ald. benzoïque, l'anhydre acétique et l'acétate de sodium. — La décomp. de H^2O ou de l'alcool par le *phényloxyméthylène* naissant n'a pas lieu quand d'autres subst. d'une dissociation plus facile sont en présence. La réaction de Perkin peut s'expliquer par la form. intermédiaire de diacétate de benzyldène que $CH^3.CO^2Na$ dissocie ensuite avec formation de *phénylacétoxyméthylène* qui fixe alors l'ac. ou l'anhydre acétique



On obtient un bon rendement en ac. cinnamique en chauffant à $160-180^\circ$ le *diacétate de benzyldène* (28 gr.), d'ac. acétique (33 gr.) et d'acétate de Na. — Les condensations de la benzaldéhyde avec l'acétone, l'acétophénone, l'éther malonique en prés. de HCl (Claisen), avec les phénols, les amines aromatiques en présence de HCl et de $ZnCl^2$, etc., sont du même ordre.

Condensations de la benzoïne, formation d'hydrobenzamide. — Voir l'original.

Sur la condensation aldolique. — L'alcool vinylique $CH^2=CHOH$ est un produit intermédiaire de la condensation de l'aldéhyde. Cette condensation de l'aldéhyde aqueuse, effectuée par HCl à

dibromovinyle dissym. $\text{CBr}^2 = \text{CHOC}^2\text{H}^3$ et de l'éther bromacétique (qui en dérive par l'action de la soude). L'éth. dibromovinyle qui dist. à $72-73^\circ$ (33 mm.) est identique avec celui que Sabanejew a obt. par KOH alcoolique et le dibromure d'acétylène $\text{CHBr} = \text{CHBr}$. — L'ac. azotique le transforme en *éther dibromacétique* (F. à $195-197^\circ$) qui fournit la *dibromacétamide* par AzH^3 . — L'action de $\text{C}^2\text{H}^3\text{ONa}$ sur CBr^2 : CBr^2 a donc enlevé 2Br à un même carbone mais le dibromure $\text{CBr}^2 = \text{C}$ est trop actif pour rester libre dans ces conditions et fixe HOC^2H^3 .

Diiodacétylidène $\text{CI}^2 = \text{C}$. — Il se produit par l'action de la potasse alcoolique à $50-60^\circ$ sur le tétra-iodéthylène; l'addition d'eau le ppté en aiguilles blanches. Il cristallise dans la ligroïne chaude, bien sèche, en aiguilles fus. à 81° . Il se forme aussi par l'action de la lumière sur le tétra-iodéthylène; par l'action de KOH alcoolique sur l'iodure d'acétylène $\text{CHI} = \text{CHI}$ (cristaux fus. à 76° obt. par C^2H^2 dirigé dans une sol. d'iode dans KI) qui se dissocie d'une part en $\text{I}^2 + \text{C}^2\text{H}^2$, d'autre part en HI et $\text{CHI} = \text{C}$ qui donne avec I^2 l'acétylène tri-iodé, celui-ci enfin se dissocie en HI et $\text{CI}^2 = \text{C}$. Enfin il a été préparé par l'action de l'iode sur l'acétylénure de Ag délayé dans l'éther. — Le diiodacétylidène est très sol. dans les liquides organiques, sauf la ligr. froide. Il est très volatil et ses vapeurs très irritantes possèdent une odeur rappelant celle des carbylamine; il est aussi très vénéneux (1). Il s'oxyde à l'air, notamment en sol. neutre, avec production de CO et de $\text{CI}^2 = \text{CI}^2$; la potasse empêche cette oxydation. — Introduit dans AzO^3H froid, il produit une vive réaction avec production de CO^2 , I^2 et de *nitrate de tri-iodovinyle* $\text{CI}^2 \cdot \text{CIAzO}^3$, comp. cristall. dans la ligr. en aiguilles jaunes fus. à $109-110^\circ$ et se produisant aussi avec C^2I^4 ; il se dissocie surtout à la lumière, en I^2 et $\text{CI}^2 : \text{C}$. — Chauffé à $81-100^\circ$ seul ou dans un courant de O, il détone violemment après quelques minutes en produisant I^2 et C^2 en vapeur qui se polymérise aussitôt en un charbon ioduré.

Action de $\text{C}^2\text{H}^3\text{ONa}$ sur l'iodure d'acétylidène. — En chauffant le diiodure d'acétylidène avec de la potasse ou plutôt avec $\text{C}^2\text{H}^3\text{ONa}$ alcoolique à $80-100^\circ$, il se sépare KI et on obtient par l'addition d'eau une huile douée d'une odeur piquante que la distill. fract. dans le vide sépare en plusieurs portions, l'une passant à $68-69^\circ$

(1) Si l'on compare cette action toxique et celle des autres dérivés de l'acétylidène à celle de $\text{HAz} : \text{C}$; $\text{RAz} : \text{C}$, des fulminates, de $\text{C} : \text{Az.OH}$, on voit, comme le remarque l'auteur, que ce n'est pas à la présence de Az que ces derniers doivent leur nocivité, mais bien à la présence d'un C à deux valences libres.

(13 mm.), une autre à 93° et une dernière à 110-150°; le résidu est formé de résine d'aldéhyde. La 1^{re} portion est de l'*éther iodacétique* $\text{CH}_2\text{I.CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$, huile incolore à odeur très irritante; la seconde, de l'*éther ortho-iodacétique* $\text{CH}_2\text{I-C(OC}^2\text{H}_5)_2$, huile brunnissant à l'air. Comme prod. intermédiaire, on a trouvé l'*éther diiodovinylque*.

L'*ac. iodacétique* a été obtenu par l'action de AzO^3H sur son éther; il cristallise en aiguilles fus. à 83-85° et possède les prop. de celui décrit par Perkin et Duppa.

Dibromodiodéthylène. — L'iodure $\text{Cl}^2=\text{C}$ fixe aisément Br^2 en sol. chloroformique froide; après évaporation, on obtient des lamelles jaunâtres fus. à 78-85° et constituant un mélange de *diiododiodéthylène asym.* $-\text{Cl}^2=\text{CBr}^2$ (80 0/0), de *triiodobrométhylène* fus. à 135°, moins soluble, et de *tribromodiodéthylène* beaucoup plus sol., fus. à 70°. Le dibromodiodéthylène régénère $\text{Cl}^2=\text{C}$ par l'action de KOH.

Bromacétylidène $\text{CHBr}=\text{C}$. — C'est le comp. décrit autrefois par Sabanejeff comme *acétylène bromé* $\text{CH}=\text{CBr}$. L'auteur en a repris l'étude. Condensé par le froid, il bout vers — 2°; il brûle avec un grand dégagement de chaleur; en présence d'une petite quantité d'air, il brûle lentement en dégageant des fumées avec dégag. de CO , CO^2 et HBr , sans dépôt de charbon. Son odeur et son action physiologique sont celles du phosphore. Il est un peu sol. dans l'eau et cette solution est oxydable. — La constitution de ce corps réduite de sa transf. par fixation de I^2 en *bromodiodéthylène* CHBr.Cl^2 , huile incolore distillant à 104° (10 mm.) et du dédoublement de celui-ci avec formation de $\text{C}=\text{Cl}^2$. Le bromodiodéthylène est accompagné d'un peu de dér. triiodé $\text{ClBr}=\text{Cl}^2$ qui cristallise dans l'ac. acétique en aiguilles jaunâtres, fus. à 135°. Ces deux dér. iodobromés sont transformés en $\text{Cl}^2=\text{C}$ par l'action de KOH.

Sur la constitution de l'acétylène. — L'acétylidène $\text{CH}^2=\text{C}$ doit être une substance spontanément inflammable, toxique, très apte à réagir. Il est probable qu'il accompagne l'acétylène ordinaire $\text{CH}\equiv\text{CH}$ et lui communique son odeur, l'acétylène pur ayant une odeur suave. De là sa combinaison explosive avec le Cl . — Il est probable que l'iodacétylidène $\text{CHI}=\text{C}$ est un produit très inflammable et toxique, c'est peut-être la substance volatile d'une odeur désagréable observée par Baeyer dans l'action de la vapeur d'eau sur l'*iodopropargylate de baryum*; l'iodocétylène de Paterno est une huile à odeur sucrée, dist. à 29-32°. — Quoique l'acétylène soit certainement $\text{CH}\equiv\text{CH}$ l'auteur regarde néanmoins les acétylénures comme des dér. métalliques de l'acétylidène.

Sur les dér. halogénés asym. de l'éthylène. — La transf. de $\text{CH}^2=\text{CBr}^2$ en $\text{CH}^2\text{Br}=\text{COBr}$ par oxydation a déjà été expliquée par Demole par sa dissociation en Br^2 et $\text{CH}^2=\text{C}$, puis transf. de ce dernier en $\text{CH}^2=\text{CO}$, que le brome convertit alors en $\text{CH}^2\text{Br}.\text{COBr}$; la preuve que du brome a été mis en liberté, c'est la formation d'une certaine quantité de tétrabrométhane.

Réactions des dér. tri- et tétrahalogénés du méthane. — Les dér. trisubstitués peuvent se dissocier soit en $\text{X}^2 + \text{CHX}$, soit en $\text{XH} + \text{CX}^2$; l'action des métaux produit le premier dédoublement et le reste CHX se polymérise en $\text{CHX}=\text{CHX}$, qu'un excès de métal convertit en acétylène. L'action de KOH ou $\text{C}^2\text{H}^5\text{ONa}$ sur CHCl^3 provoque principalement le second dédoublement, tandis qu'elle produit le 1^{er} avec CHBr^3 et CHI^3 . La formation des isonitriles par CHCl^3 ou CCl^4 et les amines primaires en présence de KOH alcoolique s'explique d'une manière analogue, ainsi que la production de triphénylméthane par CHCl^3 et $\text{C}^6\text{H}^5\text{H}$ en présence de AlCl^3 , etc.

Sur les transpositions moléculaires. — C'est par des dissociations préalables que s'expliquent les transpositions qu'éprouvent les sulfocyanates, des cyanates, en isodérivés, des isocyanures en nitriles, etc. — L'auteur termine son long mémoire par des considérations sur la transposition des α -dicétones en α -oxy acides et de l'hydrazobenzène $\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^5$ en benzidine $\text{AzH}^2\text{C}^6\text{H}^4-\text{C}^6\text{H}^4-\text{AzH}^2$.

ED. WILLM.

Sur quelques lois récentes concernant le volume moléculaire des liquides; R. NASINI [*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 553-555 (8.1.98); voir *Bull.*, 1897, p. 830].

G. F. JAUBERT.

Solubilité et point d'ébullition; O. W. BROWN (*Physik. Chem.*, t. 4, p. 784-786; 12.98). — Etude sur l'influence du chlorure de potassium et de l'urée dissous dans les mélanges d'eau et d'alcool pour en faire varier le point d'ébullition. Le chlorure de potassium abaisse le point d'ébullition tandis que l'urée l'élève.

LE CHATELIER.

Réfraction et dispersion du silicium dans ses combinaisons; Gino ABATI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 437-455; 30.11.97). — Les recherches de Gladstone ont démontré que la réfraction moléculaire du silicium est différente suivant la nature de ses combinaisons. — Aussi l'auteur a-t-il fait des essais d'après la méthode des minima de déviations en se servant d'un spectro-

mètre de Hildebrand et des coefficients suivants pour les substances combinées à Si :

	C.	H.	O (alcoolique).	O (aldéhydrique).	Cl.	Br.
$\frac{\mu_{H_2} - 1}{d}$	5,00	1,30	2,80	3,40	9,80	15,00
$\frac{\mu_{H_2}^2 - 1}{(\mu_{H_2}^2 + 2)d}$	2,48	1,04	1,58	2,34	6,20	8,96

L'auteur a déterminé les indices de réfraction suivants :

μ_{H_2} , μ_D , μ_{H_2} , μ_{H_2} .

DÉRIVÉS.	TEMPÉRA- TURE.	D.	μ_{H_2} .	$\frac{\mu_{H_2} - \mu_{H_2}}{d}$.	INDICE DE RÉFRACTION de Si.	
					$(n - 1)$.	$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)}$.
Chlorure de silicium $SiCl_4$	22° 9	1,47556	1,41257	0,00872	8,06	4,6
Bromure de silicium $SiBr_4$	23,5	2,77222	1,56267	0,00920	8,87	4,68
Silicium éthyle $Si(C^2H^5)_4$	22,3	0,76819	1,42715	"	13,62	7,5
Silicium éthyle $Si(C^2H^5)_4$	23,7	0,76890	1,42628	0,01732	13,38	7,42
Silicate de méthyle $Si(OC^2H^5)_4$	22	1,028037	1,36773	0,00887	7,31	4,31
Silicate d'éthyle $Si(OC^2H^5)_4$	20	0,9320	1,38210	0,01101	7,64	3,59
Silicate de propyle $Si(OC^3H^7)_4$	22,7	0,9158	1,40659	0,01165	7,58	4,61
Disilicate d'hexapropyle $Si^2(OC^3H^7)_6$	22,6	0,97694	1,40759	0,1112	6,04	3,82
Ac. silicique colloïdal $Si(OH)_4$	24,1	1,004923	1,33389	"	10,04	5,23
Quartz SiO_2	0	2,65085	"	"	6,76	4,00
Tridymite SiO_2	15	2,304	"	"	6,79	4,18
Opale $SiO_2 + 10H^2O$	15	2,15	"	"	5,96	"

Il ressort de ces recherches que la réfraction atomique du Si diffère suivant la formule que l'on emploie pour la calculer et qu'elle semble être une propriété éminemment propre à chaque substance.

G. P. JAUBERT.

Mélanges ternaires ; W. D. BANCROFT (*Physik. Chem.*, t. 1, p. 763-765 ; 12.97). — Discussion théorique des divers cas possibles d'équilibre entre liquides incomplètement miscibles.

LE CHATELIER.

Sur la coloration des ions ; G. CARRARA et MINOZZI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 455-467 ; 30.11.97). — De façon à déterminer si la couleur de la solution d'une électrolyte peut être déterminée d'avance et dépend de la couleur des ions et de celle de la

molécule non dissociée, les auteurs ont étudié la coloration du sulfate de Cu anhydride dans CH^3OH . — Ils ont mesuré, au moyen d'un spectrographe, le coefficient d'absorption dans diverses parties du spectre et en ont pris des photographies; les mêmes expériences ont été refaites ensuite avec des solutions aqueuses de SO^4Cu de même concentration. — En comparant ces spectres obtenus, on remarque que pour les fortes concentrations, l'absorption, pour toutes les parties du spectre, est plus grande en sol. aq. qu'en sol. alc.; pour les faibles concentrations, c'est le contraire. — Le point de rebroussement de la courbe ne se retrouve pas identiquement à la même place pour toutes les parties du spectre; ainsi, pour $\lambda = 668-650$, il se trouve entre 10 et 20 volumes, et pour $\lambda = 622,5-640$, il est entre 5-10 vol. (sol. contenant la molécule-gramme). — Voici les résultats obtenus pour SO^4Cu en sol. dans H^2O et CH^3OH :

V.	EAU.		ALCOOL MÉTHILIQUE.	
	μ_p	m	μ_p	m
1,462	50,346	0,189	9,023	0,245
1,821	51,346	0,194	10,302	0,279
3,645	62,789	0,236	10,887	0,296
4,935	"	"	12,144	"
5,407	69,413	0,261	11,768	0,319
9,870	"	"	14,932	"
10,214	81,572	0,307	14,406	0,393
17,870	"	"	17,870	"
20,428	95,983	0,361	17,204	0,467
39,480	"	"	21,162	"
40,836	112,783	0,424	19,842	0,525
78,560	"	"	24,562	"
81,712	131,711	0,493	22,784	0,619
157,920	"	"	28,490	"
163,124	155,549	"	26,262	0,710
326,848	179,565	"	28,442	0,770
653,796	204,416	"	30,915	0,840
1307,392	229,469	"	31,769	0,860
infini	266,000	"	36,820	"

Dans ce tableau, V indique la quantité en litres de sol. contenant une mol.-gramme; μ_p la conductibilité électrique; m le degré de dissociation; μ_∞ pour la sol. alc. a été calculé par interpolation. — De toutes ces recherches, les auteurs déduisent, qu'à l'heure actuelle, on ne peut pas trouver un rapport constant entre le degré de dissociation et la couleur.

G. F. JAUBERT.

Détermination des poids moléculaires par les mesures de tensions de vapeurs; W. ORNDORFF et H. G. CARRELL. — Etude de détails sur les conditions les plus favorables pour appliquer à la mesure des abaissements de tensions de vapeur la méthode de Ostwald, consistant à faire passer pendant un temps assez long un courant d'air à travers des tubes à absorption renfermant le premier la solution étudiée, le second le dissolvant pur et le troisième de l'acide sulfurique. Les changements de poids de ces tubes donnent les éléments nécessaires pour calculer l'abaissement de tension et de là le poids moléculaire.

Quelques déterminations faites par cette méthode sur des solutions alcooliques ont donné des poids moléculaires variant entre les limites suivantes :

Uréthane	88 à 103
Diphénylamine	147 160
Nitrobenzine	110 131
Phénol.....	66 79
Urée.....	46 70

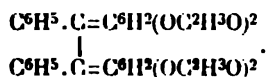
LE CHATELIER.

Poids moléculaires de quelques composés du carbone en dissolution; C. L. SPEYERS (*Physik. Chem.*, t. 4, p. 766-780; 12.98). — Les déterminations des poids moléculaires ont été obtenues par des mesures de points d'ébullition sous pression réduite. Elles ont été faites comparativement sur un certain nombre de composés organiques dissous dans l'eau, différents alcools, le chloroforme et le toluène. Le mémoire renferme des tableaux numériques très détaillés de mesures expérimentales, mais se termine sans aucune conclusion; celles-ci feront sans doute l'objet d'un mémoire ultérieur.

LE CHATELIER.

Sur les corps fluorescents; Br. PAWLEWSKI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 310; 28.2.98). — D'après Richard Meyer, en dehors des dérivés de l'anthracène et de ceux qui renferment du soufre et de l'azote, tous les corps fluorescents devraient contenir : 1° un noyau pyronique entouré d'atomes complexes; 2° un résidu phthalique. L'auteur montre que si cette théorie s'applique aux combinaisons du groupe de la fluorescéine, elle n'est pas exacte pour beaucoup d'autres corps; il cite à cette occasion la résorcine-benzéine, l'allofluorescéine, le benzylgalaïcol, composés fluorescents ne rentrant pas dans la catégorie ci-dessus. Il a préparé dernièrement une subs-

tance douée d'un grand pouvoir fluorescent, puisque sa solution alcaline-alcoolique étendue au 1/31250000^e présente sous une épaisseur de 15 cc. une fluorescence encore visible, en faisant réagir le chlorure de benzyle sur la résorcine ; ce composé fournit un *dérivé tétracétylé* qui doit correspondre à la formule :



L'auteur se propose d'examiner de plus près ce composé ainsi que les produits de condensation de la résorcine avec le chlorure de benzyldène et le chlorure de benzényle. F. REVERDIN.

Sur la cristallisation fractionnée des sels ; C. A. SOCH (*Physik. Chem.*, t. 2, p. 43-50 ; 1.98). — La séparation complète de deux sels solubles, ne donnant entre eux ni combinaison ni mélange isomorphe, peut être effectuée par des cristallisations alternées soit à deux températures différentes, soit dans deux dissolvants différents.

Les déterminations suivantes de solubilité permettent de prévoir la quantité de chacun des sels que l'on pourra séparer dans un cycle de deux cristallisations correspondantes. Les nombres du tableau donnent le poids de sel dissous dans 100 gr. des dissolvants : eau ou alcool à 40 0/0.

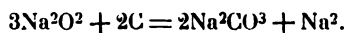
SELS.	EAU À 25°.	EAU À 80°.	ALCOOL À 40 0/0.
KCl.....	34,12	40,00	10,06
KArO ₃	22,58	117,50	5,29
NaArO ₃	43,06	121,00	22,78
NaCl.....	26,58	17,62	10,17
KArO ₃	41,11	168,80	13,74
NaCl.....	38,53	30,81	15,78
NaCl.....	20,05	26,50	12,38
KCl.....	17,10	31,00	5,87

Il résulte de ces nombres que l'on pourra, d'un mélange de KCl et NaCl, isoler la moitié des sels en combinant une cristallisation à 25° et une à 80°. Tandis que par l'emploi de l'alcool on n'aurait séparé en une opération qu'un treizième du mélange. Avec le chlorure et l'azotate de sodium, l'écart est encore plus grand. Il semble donc que l'emploi de l'alcool ne sera avantageux que dans un très petit nombre de cas. LE CHATELIER.

Sur la conductibilité thermique des vapeurs rouges (ac. hypoazotique); G. MAGNANINI et G. MALAGNINI [*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 493 (8.1.98); voir *Bull.*, 1897, p. 666].

G. F. JAUBERT

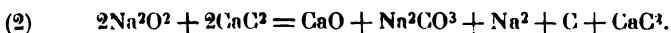
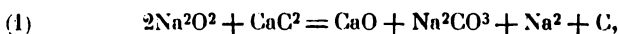
Formation de sodium métallique au moyen du peroxyde de sodium; H. BAMBERGER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 451; 14.3.98).— On peut facilement préparer, comme expérience de cours, du sodium métallique au moyen du peroxyde, il suffit pour cela de chauffer ce dernier dans un creuset couvert à 300-400° avec du charbon de bois, du coke ou du graphite en poudre; la réaction est violente et doit être opérée sur quelques grammes de substance seulement, le sodium distille pour la plus grande partie sur le couvercle et les parois du creuset.



Le peroxyde de sodium réagit encore plus violemment avec le carbure de calcium



Si l'on emploie un excès de carbure, il se dépose du carbone amorphe et une partie du carbure reste non décomposée



Lorsqu'on décompose le résidu par l'eau, il se dégage dans le premier cas de l'hydrogène et dans le second cas de l'hydrogène et de l'acétylène.

F. REVERDIN.

Sur quelques combinaisons du cadmium; F. CANZONERI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 486-492; 30.11.97). — En chauffant un mélange de CdCl_2 et de Cd métallique, l'auteur a obtenu deux substances : 1° le produit primitif; 2° une poudre grise, insoluble dans H_2O , et qu'une ébullition prolongée transforme en Cd et chlorure de Cd. — L'analyse a montré que sa composition varie suivant les conditions où sa préparation a été effectuée (temp., rapport de Cd métal. à CdCl_2 , etc.). — Si le chlorure de Cd est en excès, il se forme un oxychlorure : $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{CdO}$ que l'on peut préparer aussi par fusion sèche de $\text{CdO} + \text{CdCl}_2$. — Si Cd est en excès, il se forme une poudre grise contenant beaucoup de Cd métallique. Il se forme encore un oxychlorure en plongeant dans une

solution concentrée de CdCl_2 un barreau de Cd; cette substance semble être identique à l'oxychlorure $\text{Cd} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ de Schulten et Hasermann.

J. F. JAUBERT.

Partage du chlorure de mercure entre le toluène et l'eau ; O. W. BROWN (*Physik. Chem.*, t. 2, p. 54-52; 1.98). — Le rapport des poids de chlorure mercurique qui sont dissous dans des volumes égaux d'eau et de toluène après agitation ensemble des deux dissolutions n'est pas tout à fait constant. Les concentrations dans le toluène croissent un peu plus rapidement que dans l'eau, suivant la relation :

$$\frac{C_1^{1.4} (\text{eau})}{C_2 (\text{toluène})} = \text{constante.} \quad \text{LE CHATELIER.}$$

Sur quelques nouveaux ruthénocyanures et sur le ferrocyanure de baryum et de potassium ; J. L. HOWE et E. D. CAMPBELL. — Description et analyse d'un certain nombre de ruthénocyanures et ferrocyanures doubles analogues aux sels étudiés antérieurement par M. Wyroubaff.

LE CHATELIER.

Action de l'acide nitrique sur l'aluminium ; T. E. STILLMAN (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 711-718; 9.97). — Ces expériences, confirment les résultats obtenus antérieurement par Lunge et Schmidt, et montrent que, contrairement à ce qui est indiqué dans tous les traités de chimie, l'aluminium est attaqué assez facilement par l'acide azotique à condition que le métal soit pris en tournure ou en lames très minces. Les résultats obtenus dans ces conditions avec de l'aluminium titrant 99,6 0/0 et mis en présence de 100 fois son poids d'acide ont été les suivants :

Température.	Densité de l'acide.	Durée de l'attaque.	Proportion d'Al dissous.
20°	1.15	7 jours	94.2
20	1.35	7 —	89.0
20	1.46	7 —	12.0
100	1.15	20 minutes	100.0
100	1.35	30 —	100.0
100	1.46	2 heures	100.0

Le métal en feuilles épaisses est lentement attaqué à chaud et pour ainsi dire pas à froid.

LE CHATELIER.

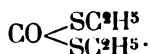
Contribution à l'étude du didymium; L. M. DENNIS et E. M. CHAMOT (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 799-809; 9.97). — Les expériences ont porté sur le mélange d'oxydes retirés par les procédés usuels de la monazite du Brésil et transformés en nitrate. La solution de ces sels additionnée d'un léger excès de KOH est traitée à refus par le chlore pour précipiter le cérium qui entraîne en même temps une certaine quantité de didyme. La solution restante est précipitée par l'acide oxalique et les oxalates redissous dans l'acide nitrique. Cette liqueur est additionnée de 4 molécules de $\text{AzO}^3.\text{AzH}^4$ pour une de sesquioxyde et d'acide nitrique de densité 1,42 à raison de 1 partie d'acide pour 4 d'eau. La dissolution est soumise à une cristallisation fractionnée extrêmement lente et souvent répétée. Le lanthane se sépare en majeure partie dans les premiers fractionnements; puis les sels verts de phraséodidyme et enfin les sels roses de néodidyme. Le samarium reste dans les eaux-mères avec une partie du lanthane. La présence de ce dernier métal est indispensable pour la bonne cristallisation des deux éléments du didyme.

LE CHATELIER.

Titrage des sels stanneux par l'iode; S. W. YOUNG (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 809-812; 9.97). — L'auteur a reconnu que la réaction de l'iode sur le chlorure stanneux pour former des sels stanniques se produisait quantitativement aussi bien en liqueur acide qu'en liqueur neutre, pourvu que la dissolution ne renferme ni corps oxydant, ni corps réducteur. La méthode de titrage par l'iode du chlorure stanneux indiquée par Frésenius pour le cas des liqueurs neutres peut donc, moyennant quelques précautions, être étendue aux liqueurs acides.

LE CHATELIER.

Nouvelles combinaisons du bromure d'aluminium avec des matières organiques; M. KONOVALOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 199, 2^o p.; 1897, fasc. 8.). — L'auteur a obtenu les composés suivants : $\text{CS}^3.\text{C}^3\text{H}^4\text{Br}^2\text{AlBr}^3$, corps cristallisé, F. 137-138°, et $\text{CS}^3(\text{AlBr}^3\text{C}^3\text{H}^5\text{Br})^2$, liquide sirupeux. Le premier, par l'action de l'eau, donne l'éther éthylénique de l'ac. dithiocarbonique $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C}^3\text{H}^4$, et le second, l'éther éthylique du même acide



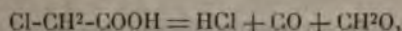
A. CORVISY.

CHIMIE ORGANIQUE.

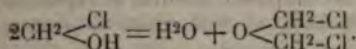
Réponse à M. Losanitsch; F. HERRMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 91; 24.1.98). — Rectification d'une phrase d'un mémoire antérieur mal interprétée par M. Losanitsch. (Nombres des isomères des paraffines.)

H. COPAUX.

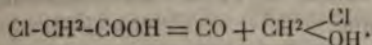
Sur un nouveau cas de formation du trioxy-méthylène; GRASSI-CRISTALDI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 502-505; 8.1.98). — Si l'on fait passer de l'ac. monochloracétique dans un tube chauffé au rouge, il se forme CO, HCl et un liquide contenant beaucoup de HCl en sol. — Si on distille ce dernier, on peut séparer : de l'ac. formique, de l'éther diméthylque dichloré sym. : $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ et du trioxyméthylène. — L'ac. formique n'est à considérer que comme un simple produit d'oxydation de l'aldéhyde formique. — La décomposition de l'ac. monochloracétique est analogue à celle de l'ac. glycolique qui donne : CH_2O , H_2O et CO, ou de l'ac. lactique qui donne : CH_3CHO , H_2O et CO. — L'auteur admet que la décomposition de l'ac. monochloracétique a lieu suivant l'équation :



que CH_2O réagit immédiatement avec HCl pour donner la chlorhydrine et que cette dernière se condense ensuite de la façon suivante :



Mais on peut admettre aussi que l'on obtient de prime abord la chlorhydrine :

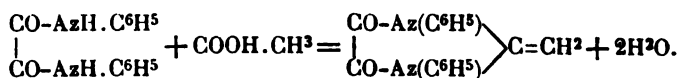


En tous cas, c'est cette chlorhydrine qui, par perte de H_2O , donne l'éther dichloré, et, par perte de HCl, le trioxyméthylène.

G. F. JAUBERT.

Action de l'anhydride acétique sur les anilides des acides bibasiques; H. de PECHMANN et W. SCHMITZ (*D. ch. G.*, t. 31, p. 336; 14.3.98). — L'oxanilide bouillie longtemps avec de

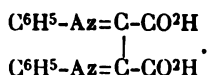
l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium réagit d'après l'équation :



Il se forme une *vinylidène-oxanilide* renfermant un noyau pentagonal avec deux atomes d'azote. Les auteurs se sont proposé de rechercher si les anilides d'autres acides bibasiques réagissaient également en donnant naissance à des composés cycliques. La carbanilide aurait pu conduire à la formation d'un noyau tétragonal renfermant deux atomes d'azote, la malonanilide à celle d'un noyau hexagonal, le succinanilide à celle d'un noyau heptagonal; mais tel n'est pas le cas, il y a saponification et formation d'acétanilide. La succinanilide fait cependant exception en ce sens qu'il se forme du succinanile.

F. REVERDIN.

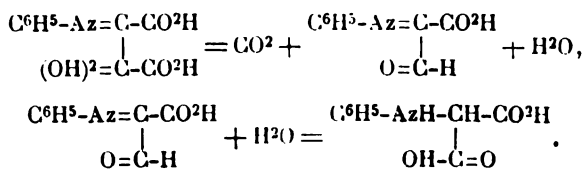
Action de l'aniline sur l'acide dioxytartrique; A. REISSERT (*D. ch. G.*, t. 31, p. 382-387; 14.3.98). — L'auteur a étudié l'action de l'aniline sur l'acide dioxytartrique, en vue de préparer l'acide dianilsuccinique inconnu :



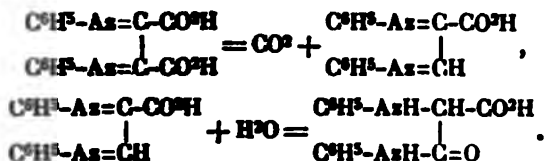
Ce corps ou, tout au moins, l'acide monoanildioxysuccinique $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az=C-CO}^2\text{H}$ $\begin{array}{c} | \\ (\text{OH})^2\text{C-CO}^2\text{H} \end{array}$, semble être le premier produit formé dans la réaction, mais se décomposer ensuite si rapidement qu'on ne peut l'isoler.

Lorsque l'acide dioxytartrique est additionné de chlorhydrate d'aniline, il se dégage CO^2 et, selon les proportions de base, on obtient les sels d'aniline de l'acide anilidomalonique ou de l'acide anilidomalonanilique.

La formation du premier se ferait en deux phases successives, ainsi formulées :



La formation du second serait représentée par les équations suivantes :



L'acide anilidomalonique, $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzO}^4$, cristallise en aiguilles blanches, fus. à 121° , facilement sol. dans H^2O chaude et l'alcool, moins sol. dans l'éther, difficilement dans le benzène et la ligroïne. Par ébullition de ses solutions aqueuses, il se dégage CO^2 et l'on obtient l'acide anilidoacétique, déjà connu :



L'acide anilidomalonique libre et son sel d' AzH^4 prennent une coloration rouge brun intense avec Fe^2Cl^6 .

L'acide anilidomalonanilique, $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}^3$, se présente sous forme d'aiguilles microscopiques, fus. à 157° avec décomposition en aniline et CO^2 . Il est soluble dans les alcalis et carbonates alcalins, insol. dans H^2O et les solvants organiques, donne une coloration jaune avec Fe^2Cl^6 et se transforme facilement en acide précédent. Une longue ébullition avec ClH le convertit, partie en aniline et CO^2 , partie en anilide anilidoacétique, dont le chlorhydrate cristallise dans la solution froide. Cet anilide déjà connu, fus. à 113° , s'obtient quantitativement en traitant l'acide par SO^4H^2 conc., puis étendu d'eau.

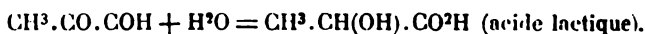
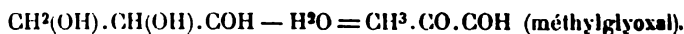
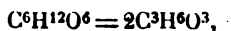
H. COPAUX.

Action de la benzhydrazide sur le glucose; G. PINKUS (*D. ch. G.*, t. 31, p. 31-37; 24.1.98). — Davidis a décrit sous le nom de benzosazones une série de combinaisons formées entre le sucre et la benzhydrazide en solution alcaline et contenant, pour une molécule de sucre, quatre molécules d'hydrazide. La formation de tels composés suppose une oxydation profonde de la molécule de sucre, en contradiction avec le cas bien étudié des phénylosazones. D'après les expériences de l'auteur, l'opération de Davidis étant effectuée en présence d'alcali à haute température, le glucose est décomposé par l'alcali, et la benzoylhydrazine réagit sur les produits de dédoublement en donnant naissance à des osazones normales.

Ainsi, la glucosebenzosazone de Davidis est un mélange des

benzoylosazones du glyoxal et du méthylglyoxal, séparables par l'alcool chaud. Ces produits sont identiques à ceux obtenus synthétiquement avec le glyoxal et le méthylglyoxal, par action directe de la benzhydrazide. De plus, la méthylglyoxalbenzoylosazone est convertie par la phénylhydrazine en phénylosazone correspondante, anciennement connue. Enfin, ce même corps a été préparé directement avec le glucose et la phénylhydrazine en solution alcaline.

Le méthylglyoxal lui-même n'a pas été caractérisé dans les produits d'action de l'alcali sur le glucose, mais l'acide lactique et l'acétol ont été reconnus. La présence d'une hydrazine semble amorcer la réaction qui s'effectuerait le plus simplement d'après l'hypothèse suivante : le glucose se scinde en deux molécules d'aldéhyde glycérique et celle-ci se transforme en méthylglyoxal, puis en acide lactique.



L'intervention de l'hydrazine consisterait à soustraire le méthylglyoxal à l'action ultérieure de l'alcali, par formation d'une osazone difficilement soluble. En fait, la glycérose et la dioxyacétone de Piloty, chauffées en solution acide, fournissent beaucoup de méthylglyoxal, mais cette transformation est à peu près nulle en liqueur alcaline, contrairement à la réaction de Davidis.

Avec l'acétol, $CH^3.CO.CH^2.OH$, la formation de méthylglyoxal-osazone semble due à une oxydation analogue à celle qui convertit le fructose en glucosazone. En effet, la benzhydrazide et la phénylhydrazine oxydent l'acétol avec production d'ozosazone, et l'on constate en outre que la séparation de la méthylglyoxalbenzosazone s'opère beaucoup plus facilement en solution alcaline qu'en solution acétique, ce qui confirme l'opinion émise. H. COPAUX.

Action des alcalis sur les amides; Julius B. COHEN et Charles Edward BRITAIN (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 157; 3.98). — Les auteurs ont montré (*Bull. Soc. chim.*, t. 46, p. 855) que la plupart des amides des bases aromatiques s'unissent molécule à molécule avec les alcoolates de sodium en donnant des combinaisons peu stables. Ils ont obtenu des composés analogues en substituant aux alcoolates les hydrates alcalins. La réaction s'opère en liqueur éthérée; on mêle les deux substances dans l'éther sec, on filtre et

dans la liq. filtrée le composé sodé crist. bientôt ; on décante l'éther, on lave plusieurs fois à l'éther et on sèche dans le vide. Pour déterminer la quantité d'alcali, on décompose la substance par l'eau et on fait un titrage alcalimétrique.

Les comp. ainsi obtenus sont crist. ; leur solubilité dans l'éther est variable, mais, d'une manière générale, les dérivés potassés sont beaucoup plus solubles dans ce solv. que les comb. sodiques.

Les auteurs ont étudié les comb. sodiques des amides suivantes : acétanilide, acétobromanilide, acétoiodanilide, paracétotoluidide, paracétobromotoluidide, orthoacétotoluidide, o.-acétobromotoluidide, α -acétonaphtalide, α -acétobromonaphtalide, β -acétonaphtalide, β -acétobromonaphtalide, et les comb. potassiques des o. et p.-acétobromotoluidides.

Ces comb. permettent d'obtenir une sol. étherée de potasse ou de soude, puisque ces alcalis se dissolvent dans ce véhicule en présence des amides considérées. Les différents réactifs (iode, chlorures d'acides) agissent sur les sol. étherées comme sur les sol. aqueuses de KOH et NaOH. Si on considère ces comb. comme autre chose que des comb. moléculaires, la constitution la plus probable est la suivante :



déduite par analogie avec les comb. formées par les alcoolates.

A. VALEUR.

Produits de condensation du furfurole et de la furfuracroléine ; H. RÖHMER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 281 ; 28.2.98). — L'auteur a préparé les produits de condensation suivants : *acide furalpyrrique* $\text{C}^4\text{H}^3\text{O} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, obtenu par condensation du furfurole avec l'acide pyruvique en présence d'acide acétique crist. au B.-M., F. 110°. Son *éther éthylique* est en aiguilles légèrement colorées en jaune, F. 44-45°. — *Acide furalphénylacétique* $\text{C}^6\text{H}^5\text{O} \cdot \text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{COOH} \end{array}$, aiguilles soyeuses, F. 113-114°. Le *pipéride*

de cet acide $\text{C}^4\text{H}^3\text{O} \cdot \text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{COAzC}^5\text{H}_{10} \end{array}$ est en feuillets blancs et brillants, fusibles à 105°, il est doué d'une saveur poivrée.

La *furfuracroléine*, préparée en condensant le furfurole avec l'aldéhyde en présence de lessive de soude, se condense elle-même facilement avec l'acétone pour donner la combinaison $\text{C}^4\text{H}^3\text{O} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, fusible à 33-34°, dont l'*oxime*

cristallise et fond à 122-123°. L'auteur a encore préparé la *furfuracroléine-acétophénone* $C^6H^3O.CH=CH.CH=CH.CO.C^6H^5$ qui cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles fusibles à 52-53° et dont la

semicarbazide $C^6H^3O.CH=CH.CH=CH.C.C^6H^5$ est en longues



aiguilles atteignant 1 centimètre, fusibles à 59-60°. L'*acide furfuracroléine-acétique*, en aiguilles faiblement colorées en jaune, fond à 153-154°. L'*éther diéthylique* de l'acide furfuracroléine-malonique se présente sous la forme d'une huile faiblement colorée en jaune, douée d'une légère odeur, distillant à 210-211° sous une pression de 33 mm. L'*acide furfuracroléine-phénylacétique*, obtenu en condensant la furfuracroléine avec le phénylacétate de sodium en présence d'anhydride acétique, fond à 212-213°; il est facilement soluble dans les véhicules ordinaires. L'*acide furfuracroléine-pyruvique* cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles faiblement colorées en jaune. Enfin, la *semicarbazide de la furfuracroléine*, préparée en dissolvant 2 gr. de furfuracroléine dans l'eau et y ajoutant 2 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 2 gr. d'acétate de potassium, cristallise dans l'alcool et fond entre 215 et 219°.

F. REVERDIN.

Nitration des hydrates de carbone; W. WILL et F. LENZE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 68-91; 24.1.98). — On observe souvent, dans la fabrication du coton poudre, et malgré les perfectionnements récents de cette industrie, la formation accidentelle d'un produit mal connu, instable. L'étude directe de ce corps n'est pas favorable; ses dérivés sont, en effet, amorphes, colorés, difficilement séparables. Par réduction profonde, on aboutit au sucre, à l'acide oxalique, etc. La cellulose elle-même fournissant du sucre avec les acides étendus, il semble que le produit inconnu doive son origine à la nitration du sucre.

Les travaux antérieurs de Schönbein et Sobrero ayant abouti à des résultats incertains, l'auteur a repris l'étude de la nitration des sucres et des hydrates de carbone. Cette opération a été faite par addition à la matière d'acide nitrique fumant, refroidi à 0°, puis d'acide sulfurique également refroidi. Les produits de réaction, lavés à l'acide acétique, puis à l'eau glacée, cristallisent, au moins pour un certain nombre, dans l'alcool froid. Ces éthers nitriques sont généralement solubles dans l'acétone, l'acide acétique et l'alcool, insolubles dans l'eau et la ligroïne. Ils se décomposent en présence d'alcalis ou d'eau bouillante et réduisent la liqueur de Fehling.

Par chauffage prolongé à 50°, ils détonent parfois spontanément. Les glucosides ont donné des éthers cristallisés plus stables.

L'auteur étudie ensuite, avec des détails qu'on ne peut résumer, la nitration des monosaccharides, pentoses, hexoses (nitrates des cétooses), heptoses, puis des glucosides et des bi et trisaccharides.

H. COPAUX.

Sur l'énergie de quelques acides sulfoniques du toluène et du xylène; BONONI da MONTE et A. ZOSO (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, H, p. 467-476; 30.1.98). — Les auteurs ont déterminé la conductibilité électrique, le pouvoir d'inversion et le point de congélation des ac. : tolyl sulfonique : $C^6H^5-CH^3-SO^3H$; p-toluène sulfonique : $CH^3-C^6H^4-SO^3H$; p-xylène sulfonique : $(CH^3)_2-C^6H^4-SO^3H$; p-xylyl sulfonique : $CH^3-C^6H^4-CH^3-SO^3H$. — Ces différents essais ont démontré que ces quatre acides sont presque entièrement dissociés; on n'a donc pas pu déterminer l'action des groupes CH^3 sur l'affinité.

μ_{∞} pour les 4 acides : 350-351.

$\mu_{1024} - \mu_{22}$ varie de 11.24 à 12.06. G. F. JAUBERT.

Sur l'acide dinitrodibenzylidisulfonique (II); C. RIS et C. SIMON (*D. ch. G.*, t. 31, p. 354; 14.3.98). — Les auteurs font observer, à propos d'une communication récente de Green et Wahl sur le même sujet (*Bull.*, t. 20, p. 250), que le brevet anglais sur cette matière n'a été publié qu'après leur premier mémoire. Ils ajoutent quelques détails sur la manière de préparer l'acide dinitrodibenzylidisulfonique pur et confirment l'observation de Green et Wahl, d'après laquelle le sel de sodium de cet acide pur ne donnerait pas de coloration avec la lessive de soude et la phénylhydrazine.

Lorsqu'on traite ce sel de sodium par HCl, on obtient non pas l'acide, mais un sel acide; Green et Wahl auraient eu entre les mains, d'après les auteurs de ce mémoire, non pas l'acide libre, mais le sel acide de sodium.

L'analyse du sel neutre de sodium a donné un résultat qui ne s'accorde pas avec la constitution supposée, mais qui correspond à un composé renfermant un atome d'oxygène en moins. La composition centésimale est celle d'un dérivé nitrosonitré, mais la constitution est encore à déterminer. En tout cas, lorsqu'on fait réagir

la lessive de soude sur l'acide dinitrodibenzylsulfonique à 50°, il se forme, entre autres produits, un composé qui donne, avec la lessive de soude et les réducteurs, une coloration rouge intense et caractéristique; il n'a pas été possible d'en retirer une substance assez pure pour être analysée.

F. REVERDIN.

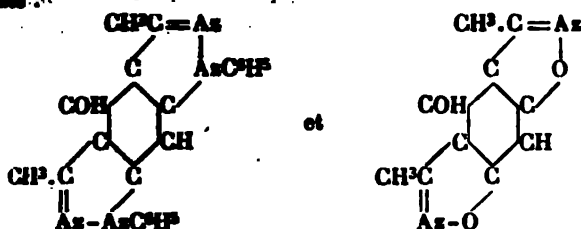
Sur le triphénylcarbinol; A. GINZBERG (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 640; 1897, fasc. 8). — Si l'on fait réagir à une douce température le chloroforme et le benzène en présence de Fe^3Cl^6 et qu'on traite ensuite par NaOH , on perçoit l'odeur d'aldéhyde benzoïque; l'auteur a pensé qu'en opérant dans les mêmes conditions avec le perchlorure de carbone, on obtiendrait des acides.

Traitant, en effet, le benzène ou le toluène par le perchlorure de carbone en présence de Fe^3Cl^6 , décomposant le produit par NaOH et ajoutant au filtratum HCl , il se dépose des cristaux d'ac. benzoïque dans le premier cas, et d'ac. toluïque dans le second, mais seulement en petite quantité. Si l'on opère sur une grande masse, où il est plus difficile de régulariser l'expérience, ces acides ne se forment pas, mais on obtient des produits de condensation, particulièrement $(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{CCl}$ qui, en présence de l'eau, se transforme en triphénylcarbinol $(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{COH}$. On peut obtenir 75 0/0 du rendement théorique. C'est donc un moyen à recommander pour préparer le triphénylcarbinol.

A. CORVISY.

Sur la phlorodiacétophénone; A. GINZBERG (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 688; 1897, fasc. 8.). — Dans l'action de Fe^3Cl^6 sur la phloroglucine, chimiquement pure, mélangée de 4 mol. de chlorure d'acétyle, il se forme (faible rendement) une matière cristalline blanche, ins. dans l'eau, qui est un éther acétique de la *diacétophloroglucone*, probablement un éther diacétique, comme il paraît d'après le poids moléculaire déterminé par la méthode de Raoult (on a trouvé 271; le calcul donne, pour $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{O}^5 \cdot \text{C}^2\text{H}^3\text{O}$, 252, et pour $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{O}^5(\text{C}^2\text{HO}^3)^2$, 294) et par la forte odeur d'ac. acétique qui se dégage lorsqu'on traite par SO^4H^2 à 70 0/0. Cet éther fond à 152-152°,5. Lorsqu'on étend d'eau la sol. dans SO^4H^2 , il se dépose des cristaux de *diacétophloroglucone*, fus. à 165-166°, de couleur jaune, dont la sol. aq. donne, avec Fe^3Cl^6 , une coloration rouge. L'analyse et la détermination cryoscopique concordent avec la formule $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{O}^5(\text{COCH}^3)^2$. — La phlorodiacétophénone réagit sur 2 mol. de phénylhydrazine et d'hydroxyl-

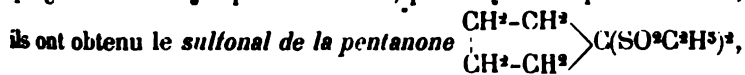
ainsi, en donnant des dérivés pyrazoliniques et isoxazoliniques de formule :



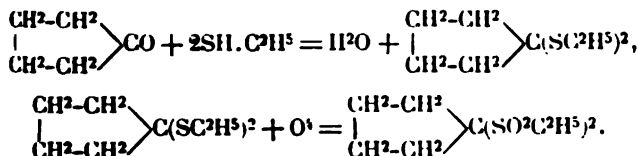
Le phénomène en question jouit de la propriété de colorer les mordants. D'après la théorie de Kostanecky, cette propriété apparaît dans les dérivés aromatiques, lorsqu'il y a en position ortho deux groupes négatifs, parmi lesquels l'acétyle n'a pas, jusqu'à ce jour, été compté ; il faut donc admettre que dans la diacétophénone l'un des acétyles est capable de produire le pouvoir chromogène, soit de l'autre acétyle, soit de l'hydroxyle.

A. CORVISY.

Sur les sulfonals des cétones cycliques ; O. WALLACH et V. BORSCHKE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 338 ; 14.3.98). — Les auteurs, prenant en considération la tendance qu'ont les cétones cycliques, le même que l'acétone, à fournir des produits de condensation, ont préparé les sulfonals de quelques cétones cycliques. En faisant passer dans un mélange, refroidi avec de la glace, d'une mol. de pentanone et de deux mol. d'éthylmercaptan, de l'acide chlorhydrique gazeux et sec jusqu'à saturation, puis oxydant le produit formé, ils ont obtenu le *sulfonal de la pentanone* :



insoluble dans l'eau, crist. dans l'alcool en feuillets nacrés, F. 127-128°. La réaction se passe d'après les équations suivantes :



On obtient de la même manière le *sulfonal de la méthylpentanone*, composé crist. en prismes, F. 110°, 5-111°, 5 ; le *sulfonal de la méthylhexanone*, difficilement soluble dans l'eau froide, F. 104-105°, et le *sulfonal de l'heptanone*, crist. dans l'alcool absolu en prismes, F. 136-138°.

F. REVERDIN.

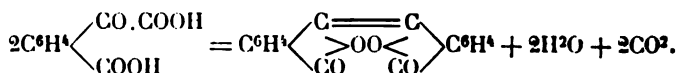
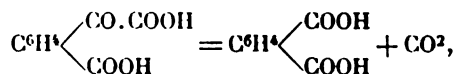
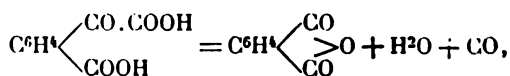
Action du chloroforme et des alcalis sur les acides nitrobenzoïques; Walter J. ELLIOTT (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 145, 3.98). — L'auteur a obtenu dans cette action des acides azoxybenzoïques en partant des acides méta et paraoxybenzoïque; le dérivé ortho n'a fourni aucun produit.

L'acide méta-azoxybenzoïque cristallise dans l'alcool sous la forme d'une poudre jaunâtre, insol. dans l'eau, sol. dans l'éther. Il se colore au-dessus de 250°, mais ne fond pas au-dessous de 300°. Cet acide a déjà été obtenu par Griess par l'action de la potasse alcoolique sur l'acide m.-nitrobenzoïque.

L'acide para-azoxybenzoïque a été obtenu sous forme d'une poudre amorphe insol. dans tous les solv.; il ne fond pas, mais se colore seulement à température élevée.

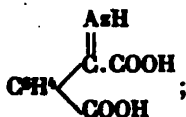
A. VALEUR.

Sur l'acide phtalonique; C. GRAEBE et F. TRÜMPY (*D. ch. G.*, t. 31, p. 369; 14.3.98). — L'acide phtalonique constitue une excellente matière première pour la préparation avantageuse d'une série de dérivés tels que l'acide phtalaldéhydrique, la phtalide, les acides homophtalique, hydrodiphtallactonique et β-désoxybenzoïne-carbonique. Les auteurs l'ont préparé par la méthode de Tscherniac, c'est-à-dire par oxydation du naphthalène au moyen du permanganate de potasse; 100 gr. de naphthalène oxydé par 625 gr. de permanganate en solution dans 6 litres 1/4 d'eau leur ont donné 80 à 95 gr. d'acide phtalonique et 8 à 10 gr. d'acide phtalique. L'acide phtalonique cristallise avec 2 aq. qu'il perd lentement à 80-100° et plus rapidement à 110-120; l'acide anhydre fond à 111°,5. Lorsqu'on chauffe l'acide phtalonique, il se forme non seulement de l'acide phtalique, mais encore de l'acide phtalaldéhydrique qui se transforme en son anhydride et du biphthalyle :



L'acide phtalonique évaporé au B.-M. avec un excès d'ammo-

l'analyse fournit un acide qui a probablement la constitution



l'acide peu soluble dans l'eau se dissout facilement dans l'alcool avec une odeur intense; l'analyse de ses sels d'argent et de calcium montre qu'il renferme deux atomes d'hydrogène susceptibles d'être substitués par les métaux. L'hydroxylamine fournit avec l'acide

phthalonique, suivant les conditions, une oxime $\text{C}^{\text{H}} \begin{array}{l} \diagup \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COO} \end{array} \\ \diagdown \text{Az} \end{array}$

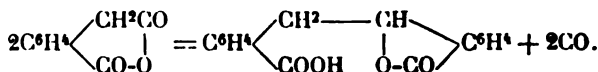
de la *phthalimide*. Traité par l'amalgame de sodium, l'acide phthalonique se transforme, comme l'a trouvé Scherks, en acide

malidcarbonique $\text{C}^{\text{H}} \begin{array}{l} \diagup \text{CH.COOH} \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$, on l'obtient aussi par réduction

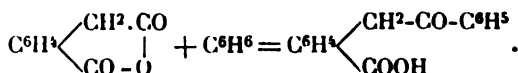
en solution acide au moyen par exemple de la poudre de zinc ou de magnésium. Comme cet acide chauffé à environ 200° se décompose d'une manière nette en phtalide et CO², il en résulte que l'acide phthalonique peut être employé avec avantage pour la préparation de la phtalide. Il existe deux méthodes pour transformer les acides cétoniques en acides aldéhydiques : la méthode d'Hinsberg, consistant à les traiter par le bisulfite de sodium, et la méthode de Bouveault, basée sur l'action de la chaleur sur les phénylides ; les auteurs ont employé de préférence la première méthode parce qu'ils avaient à leur disposition l'acide phthalonique à l'état solide. Ils ont donc chauffé au B.-M. l'acide phthalonique ou son sel de soude avec une solution concentrée de bisulfite de sodium, évaporé à sec et après avoir acidulé, extrait l'acide phthalaldéhydique formé au moyen de l'éther. Ils ont obtenu environ 63 à 65 0/0 d'acide aldéhydique, F. 96°. En employant la méthode de Bouveault d'après les indications données dans une demande de brevet des Usines du Rhône, ils ont obtenu 72 à 73 0/0 du rendement théorique en un acide moins pur, F. 87-88°. F. REVERDIN.

Sur l'acide homophthalique; C. GRAEBE et F. TRUMPY (*D. ch. G.*, t. 34, p. 375; 14.3.98). — En chauffant 10 gr. d'acide phthalonique avec 2 gr. de phosphore rouge et 12 cc. III de D=1.67 et 3 cc. H²O pendant 3-4 heures au réfrigérant ascendant, les auteurs ont obtenu l'acide homophthalique qui, chauffé

à 190° environ, se transforme, comme l'a montré Wislicenus en son *anhydride*. Lorsqu'on le chauffe à une température plus élevée, 210 à 230°, il se forme presque quantitativement l'*anhydride phthalique* :



Les auteurs ont appliqué la réaction de Friedel et Craft à l'*anhydride homophthalique* et ils ont trouvé que cet acide, de même que l'*anhydride phthalique*, se combine avec les hydrocarbures aromatiques et que ces derniers se fixent au carbonyle de la chaîne latérale la plus longue ; ils ont donc obtenu en employant benzène l'*acide β-désoxybenzoïne-carbonique*, déjà décrit par Gabriel :



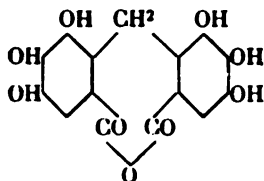
Chauffé à 200°, cet acide se transforme en *isobenzalphthalimide* : $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CC}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{CO-O} \end{array}$, de même que lorsqu'on le chauffe avec du chlorure de phosphore. Évaporé avec de l'ammoniaque, il fournit l'*isobenzalphthalimidine*, F. 194-195°.

F. REVERDIN.

Sur le paranitrosophénol ; M. TIKHVINSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 637 ; 1897, fasc. 8). — Par cristallisation fractionnée dans le benzène des produits de l'action de AzO^{II} sur phénol, l'auteur a obtenu des lamelles vertes et des aiguilles de couleur cannelle ; ces deux corps fondent avec décomposition vers 129°. L'auteur pense que l'un de ces composés est la *quinonoxime* et l'autre le *p.-nitrosophénol*, et il a commencé une série de recherches sur les dérivés du p.-nitrosophénol. — Le dérivé méthyle fut préparé par réduction en sol. alc. du p.-nitranisol par CaCl_2 la poudre de Zn. Ce *méthylnitrosophénol* cristallise en lamelles fusibles à 120° (la méthylquinonoxime fond à 83°) et donnant réaction de Liebermann. En sol. chloroformique, il s'unit à Br^2 donne un dibromure fusible à 216° (le dibromure de méthylquinonoxime fond à 123°). En sol. neutre, la poudre de Zn le réduit *p.-méthoxyphényl-β-hydroxylamine* $\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzH}.\text{OH}$. L'*éthylnitrosophénol* se prépare de la même façon au moyen p.-nitrosophénéthol, F. 145° (éthylquinonoxime 30°), donne réaction de Liebermann, s'unit à Br^2 , se réduit par Zn en *p.-éthyl*

Acétyl- β -hydroxylamine $C^2H^3O.C^6H^4.AzH.OH$ (F. 76°). — **Acétylnitrosophénol** s'obtient au moyen de l'acétylnitrophénol; H^2N (acétate de quinoxime, 107°), donne la réaction de Liebermann; il se réduit en *p*-acétoxyphényl- β -hydroxylamine $H^2PO.O.C^6H^4.AzH.OH$. — Le **benzoylnitrosophénol** s'obtient au moyen du benzoylnitrophénol; F. 196° (benzoylquinonoxime 107°), donne la réaction de Liebermann, s'unit à Br^2 , se réduit en $H^2CO.O.C^6H^4.AzH.OH$; son dibromure fond à 194° , tandis que celui de la quinoxime correspondante fond à 145° . — Tous ces réactifs de réduction se font très bien par Al amalgamé par H^2SO^4 .
A. CORVISY.

Produits de la réaction de la formaldéhyde sur l'acide gallique; R. MÜHLAU et L. KANL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 259; 28.2.98). — N. Caro a préparé en 1891 un acide méthylènedigallique $C^{12}H^{10}O^{10}$ par l'action de la formaldéhyde sur l'acide gallique; les auteurs, en étudiant de plus près cette réaction, ont constaté qu'il se forme en réalité quatre acides méthylènedigalliques différents. On a en effet isolé du produit de la réaction, faite en chauffant un mélange de 2 mol. d'acide gallique et de 1 mol. de formaldéhyde avec 15 fois la quantité d' HCl étendu (1 : 5) : 1° un acide méthylène-digallique cristallisé et difficilement soluble dont l'**anhydride** $C^{10}H^{10}O^8$ a été analysé et correspond probablement à la formule de constitution :



Cet acide se dissout dans H^2SO^4 conc. en jaune passant au rouge cerise par l'action de $HAzO^2$; sa solution alcaline se colore en rouge à l'air; 2° un acide méthylène-digallique cristallisé et facilement soluble dont la formation dépend de la concentration de l'acide chlorhydrique employé et de la quantité de formaldéhyde. Il se dissout dans H^2SO^4 conc. en jaune passant au rouge cerise par l'action de $HAzO^2$; sa solution alcaline se colore en rouge brun à l'air. Son **anhydride** correspond à la formule $C^{10}H^{10}O^8$, il prend donc naissance par élimination de 1 mol. d'eau, de 2 mol. d'acide méthylène-digallique; 3° un acide méthylènedigallique amorphe, facilement soluble. Cet acide a été retiré des eaux qui ont servi à la

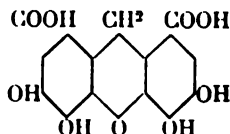
préparation de l'acide I; il se forme aussi lorsqu'on laisse digérer pendant plusieurs mois l'acide II en présence d'HCl étendu ainsi que comme produit secondaire dans la préparation de l'acide I. Il est soluble en brun rouge dans H^2SO^4 conc. et se colore en violet rouge par l'action de $HAzO^2$; son *anhydride* correspond à la formule $C^{15}H^{10}O^9$ et son sel de phénylhydrazine est très facilement soluble dans l'alcool; il n'a pu être obtenu cristallisé; 4° un acide méthylène-digallique amorphe, difficilement soluble. On l'obtient le mieux en ajoutant, d'après Kleeberg, à une solution de 20 g d'acide gallique dans l'eau une solution de formaldéhyde (40 cc. 40 0/0) et HCl conc. jusqu'à ce que le mélange commence à troubler. Cet acide fournit un sel de phénylhydrazine cristallisé; son *anhydride* correspond à la formule $C^{30}H^{22}O^{19}$, mais il diffère par ses propriétés de l'anhydride dérivé de l'acide méthylène-digallique cristallisé et facilement soluble.

Les auteurs indiquent dans une table les réactions colorées que fournissent avec H^2SO^4 , $NaHCO^3$, $NaOH$ les matières colorantes dérivées des 4 acides ci-dessus par l'action de $HAzO^2$ sur leurs solutions dans H^2SO^4 .

F. REVERDIN.

Sur l'acide formaldéhyde-trioxyfluorone-dicarbonique; R. MÖHLAU et L. KAHL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 266; 28.2.98). — Lorsqu'on dissout l'acide méthylène-digallique (modification cristallisée et difficilement soluble) dans H^2SO^4 conc. et qu'on chauffe peu à peu au B.-M., la solution jaune prend à 50° une coloration verte, puis bleue intense, mais on obtient de même la matière colorante en faisant réagir l'acide nitrosylsulfurique sur l'acide en question. L'acide formaldéhyde-trioxyfluorone-dicarbonique $C^{15}H^{15}O$ se présente sous la forme d'une poudre cristalline violette et constitue une matière colorante pour mordants. Son dérivé acétylé fond à 140°,5-141°,5 en brunissant, son dérivé benzoylé crist. dans l'alcool en prismes incolores, F. 250°,5 à 252°,5.

L'acide formaldéhyde-trioxyfluorone-dicarbonique se transforme par l'action de l'hydrogène naissant en *acide tétraoxyxanthène-dicarbonique*



lequel cristallise dans l'alcool étendu en prismes; sa solution alcal-

line se colore à l'air en rouge; sa solution dans $\text{H}^{\circ}\text{SO}^4$ conc. est colorée en rouge cerise par la sonde avec régénération de l'acide fluorone-carbonique; par distillation avec la poudre de zinc, il donne du xanthène. Son dérivé tétracétylé se présente sous la forme de feuillets brillants, F. 241°. F. REVERDIN.

Action de l'éther diéthylloxalique sur le p.-amidophénol et ses éthers; A. PIUTTI et R. PICCOLI (D. ch. G., t. 34, p. 330; 14.3.98). — L'action de l'éther diéthylrique de l'acide oxalique sur le p.-amidophénol ou ses éthers a déjà été étudiée par Castellaneta, mais les recherches de Wirth (*Archiv der Pharmacie*, t. 233, p. 620) ayant conduit cet auteur à des résultats qui sont en désaccord avec ceux de Castellaneta, les auteurs du présent mémoire ont repris cette étude. Ils ont trouvé, comme Castellaneta, qu'il se forme dans cette réaction trois dérivés dont le premier, produit principal, est constitué par une oxamide disubstituée, $\text{K.O.C}^{\text{H}}\text{H}^4.\text{AzH}.\text{OC.CO}.\text{AzHC}^{\text{H}}\text{H}^4.\text{OR}'$; le second est un éther de l'acide oxamique substitué $\text{C}^{\text{H}}\text{H}^4.\text{OOC.CO}.\text{AzH}.\text{C}^{\text{H}}\text{H}^4.\text{OR}'$, et le troisième un acide oxamique substitué $\text{HOOC.CO}.\text{AzH}.\text{C}^{\text{H}}\text{H}^4.\text{OR}'$. Il ne se forme dans aucun cas des dérivés de l'oximide. Les auteurs communiquent dans leur mémoire le résultat de plusieurs essais, faits exactement dans les conditions indiquées par Wirth, et apportent quelques preuves pour déterminer la composition des substances considérées par cet auteur comme des oximides; les recherches cristallographiques exécutées par M. le prof. Scacchi ne laissent aucun doute sur l'identité des substances obtenues par les différents auteurs.

On trouvera dans le présent mémoire l'étude de la réaction de l'éther oxalique sur le p.-amidophénol, sur la p.-anisidine et sur la p.-phénétidine. Les substances considérées par Wirth comme :

1° oxalyl-p.-amidophénol $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array} \text{AzC}^{\text{H}}\text{H}^4.\text{OH}$; 2° oxalyl-p.-anisi-

dine $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array} \text{AzC}^{\text{H}}\text{H}^4.\text{OCH}^3$ (F. 115°); 3° oxalyl-p.-phénétidine

$\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array} \text{AzC}^{\text{H}}\text{H}^4.\text{OC}^{\text{H}}\text{H}^3$ (F. 110°); seraient, d'après les auteurs : 1° oxa-

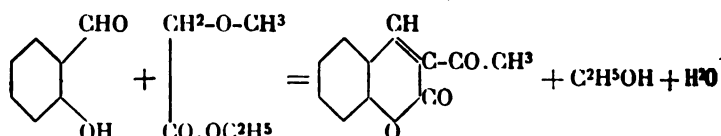
mide di-p.-oxyphénylique $\begin{array}{c} \text{CO-Az-C}^{\text{H}}\text{H}^4\text{OH} \\ | \\ \text{CO-Az-C}^{\text{H}}\text{H}^4\text{OH} \end{array}$; 2° éther éthylique de

l'acide p.-méthoxyphényloxamique $\begin{array}{c} \text{CO-AzH-C}^{\text{H}}\text{H}^4.\text{OCH}^3 \\ | \\ \text{COO.C}^{\text{H}}\text{H}^3 \end{array}$ (F. 108-

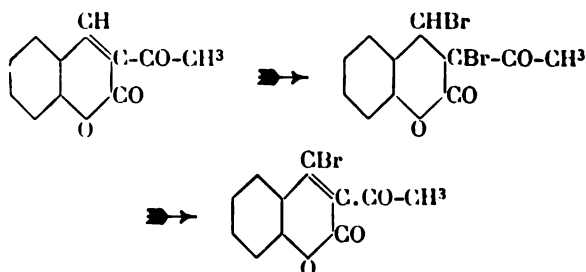
109°); 3° éther éthylique de l'acide p.-éthoxyphényloxamique
 $\text{CO-AzH.C}^6\text{H}_4\text{OC}^2\text{H}_5$ (F. 109-110°).
 $\text{COO.C}^2\text{H}_5$

F. REVERDIN.

Sur l' α -acétylcoumarine; E. RAP (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, II, p. 498-502; 8.1.98). — Si l'on chauffe 1 mol. d'aldéhyde salicylique, 1 mol. d'éther acétacétique et 4 mol. d'anhydride acétique au B.-M., avec un réfrigérant à reflux, il se forme de l' α -acétylcoumarine :



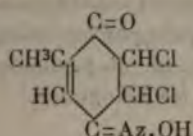
Longues aiguilles blanches f. à 123-124°, peu sol. dans H^2O , donnant $\text{C}_{11}\text{H}^8\text{O}^2$ en présence de $\text{I} + \text{KOH}$, preuve de l'existence du groupe $\equiv\text{C-CO-CH}_3$. — L' α -acétylcoumarine réagit avec l'acétate de phénylhydrazine en sol. alc. avec formation d'une hydrazone: $\text{C}_{11}\text{H}^8\text{O}^2 = \text{Az-AzH.C}^6\text{H}_5$ crist. dans l'alc. en aiguilles rouges f. à 181-182°. — Le Br réagit avec l' α -acétylcoumarine, d'abord en donnant un produit d'addition, puis ensuite de substitution :



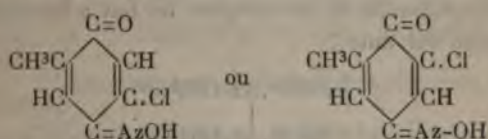
La β -bromo- α -acétylcoumarine crist. dans l'alcool en longues aiguilles f. à 161-162° donnant de l'ac. salicylique par fusion alcaline. — L'auteur a fait des essais avec la portion de l'aldéhyde salicylique distillant entre 100-194°, il a obtenu la même substance que Perkin en chauffant à 150° un mélange d'aldéhyde salicylique et d'anhydride acétique, f. à 103-104°, répondant à la formule $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^2.\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$. — L'hydrazone de ce produit fond à 142°, point de fusion de l'hydrazone de l'aldéhyde salicylique.

G. F. JAUBERT.

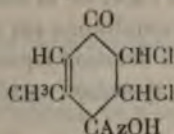
Action du chlore sur les quinones et les quinoneoximes ;
Riccardo OLIVERI PORTORICI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 572-587 ; 8.1.98). — L'auteur a trouvé que, tandis que la quinone ordinaire additionne 4 atomes de Cl ou de Br, les quinones mono-substituées n'en additionnent plus que deux et les quinones poly-substituées n'en additionnent plus du tout ; dans ce dernier cas, il y a ou substitution, ou pas de réaction. — Les quinoneoximes se comportent exactement de même. — Le p.-nitrosophénol donne aussi des produits d'addition avec les halogènes, mais ils sont si peu stables que l'auteur n'a pu les séparer à l'état solide. — Par contre, le nitroso-o.-crésol, que l'on obtient par l'action de $\text{NaAzO}^2 + \text{H}^2\text{SO}^4$ sur le sel de soude de l'o.-crésol donne, sous l'action de Cl en solution dans CHCl^3 , le dichlorure de β -toluquinoneoxime :



Crist. dans CHCl^3 en aiguilles incol. f. à 153-154°, sol. dans l'éther, CHCl^3 , C^6H^6 , $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$, peu sol. dans CS^2 . — L'alcool étendu et bouillant transforme cette subst. par perte de HCl en monochloro-nitroso-o.-crésol :

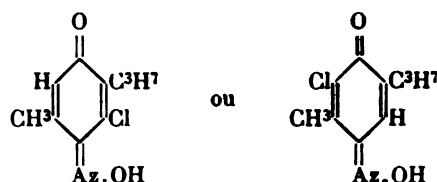


crist. dans l'alc. en aiguilles jaunes f. 158-159°. — L'auteur a préparé de même le nitroso-m.-crésol (crist. rouges, sol. dans H^2O , f. 145-147°) et le dichlorure d' α -toluquinoneoxime



crist. prism. f. à 150-152°. — Le monochloronitroso-m.-crésol a été préparé de même, aiguilles jaunes f. à 147-148°. — Le nitrosothymol, que l'on obtient par action du nitrite d'amyle sur le thymolate de Na, est déjà attaqué par Cl avec substitution à — 15° ; il y a for-

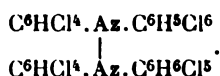
mation de monochlornitrosothymol, aiguilles jaunes f. 162-163°, n_D pendant à l'une des formules :



Le nitrosocarvacrol se prête aux mêmes réactions, et l'auteur a préparé le monochlornitrosocarvacrol, crist. dans l'alc. en courtes aiguilles jaunes f. à 157-158°. — Les quinones disubstituées, de même que les dérivés nitrosés disubstitués, n'additionnent plus les halogènes, il y a directement substitution. Ainsi la thymoquinone est immédiatement attaquée par les halogènes avec formation de plusieurs dérivés. Les o.-m. et p.-dichloroquinones ne sont absolument pas attaqués par les halogènes.

G. F. JAUBERT.

Sur le produit final de l'action du chlorure d'azote sur la diméthylaniline; W. HENTSCHEL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 246; 28.2.98). — En faisant réagir le chlorure d'azote en excès sur la diméthylaniline (*Bull.*, t. 20, p. 90), l'auteur a obtenu un composé $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^4\text{Az}^2$ qu'il a fait dériver d'une tétraphénylhydrazine; une étude plus approfondie de ce composé lui fait admettre la formule de constitution suivante :



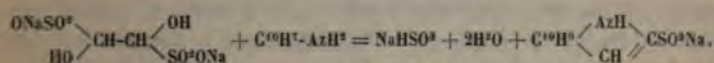
On l'obtient le mieux en saturant, une solution à 30 0/0 de diméthylaniline dans le benzène, d'abord avec HCl, ensuite avec Cl₂, puis enfin avec un excès de chlorure d'azote et conservant le tout pendant quelques heures à l'abri de la lumière. La bouillie cristalline qui se forme dans ces conditions est débarrassée par l'eau de composés ammoniums et la solution aqueuse agitée avec du benzène qui abandonne par évaporation un résidu cristallisé; le produit purifié fond à 117°.

Lorsqu'on introduit cette substance dans une solution alcoolique de sodium, il y a réaction violente et séparation de beaucoup de chlorure de sodium; on retire du produit de la réaction une combinaison cristallisant en aiguilles blanches, fusibles à 88-89°, qui n'est autre que la tétrachloraniline $\text{C}^6\text{HCl}^4 \cdot \text{AzH}^2 (\text{AzH}^2 \cdot \text{Cl}^4 \text{ 1.2.3.4.6})$.

déjà décrite par Beilstein et Kurbatow; il se forme aussi très probablement du di et du trichlorphénol. Lorsqu'on fait bouillir pendant plusieurs heures le produit de condensation avec de l'alcool absolu, il se forme du *chlorhydrate de méthylamine* qui a été caractérisé par son sel double de platine $(CH^3.AzH^2.HCl)^2PtCl^4$, ainsi que du *trichlorphénol* $(OH.Cl^3 1.2.4.6)$, F. 67-68°. Enfin, en faisant réagir sur le produit de condensation en question l'hydrogène naissant, l'auteur a obtenu la *trichlorméthylaniline*.

F. REVERDIN.

Synthèse des dérivés du naphthindol; O. HINSBERG et A. SIMCOFF (*D. ch. G.*, t. 31, p. 250; 28.2.98). — On sait, d'après des travaux antérieurs que lorsqu'on fait bouillir des amines aromatiques primaires ou secondaires en solution aqueuse ou dans l'alcool étendu avec du bisulfite de sodium et du glyoxal, il se forme ou des dérivés du glyocolle ou des acides indolsulfoniques d'après l'équation :



La formation facile de ces acides a engagé les auteurs à étudier l'acide β -naphthindolsulfonique pour le transformer dans les principaux dérivés de la série du β -naphthindol. Ils décrivent à cette occasion la β -naphtylamide du β -naphtylglyocolle $CO.AzH.C^{10}H^7(\beta)$ qui s'obtient en faisant bouillir avec de la lessive de potasse étendue le produit de la réaction du bisulfite de sodium et du glyoxal sur la β -naphtylamine; le β -naphthindol $C^{10}H^6 \begin{array}{c} \diagup \\ AzH \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ CH \\ \diagdown \end{array} CH$ qui prend naissance par distillation sèche des sels de l'acide naphthindolsulfonique, spécialement en présence de

poudre de zinc; l'isonitrosonaphtoxindol $C^{10}H^6 \begin{array}{c} \diagup \\ AzH \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ CO \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ AzOH \\ \diagdown \end{array}$ pré-

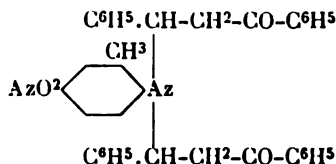
paré par nitrosation du précédent, la β -naphtisatine, qui cristallise en aiguilles rouges, F. 252°, et se forme en chauffant l'isonitrosonaphtoxindol avec un grand excès de H^2SO^4 ; la naphthindophénazine $C^{10}H^6 \begin{array}{c} \diagup \\ AzH.C=Az \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ C=Az \\ \diagdown \end{array} C^6H^4$ qu'on obtient en chauffant au bain d'huile à 250° la β -naphtisatine avec l'o.-phénylènediamine et enfin

le β -naphthodioxindol $C^{10}H^6$ $\begin{cases} \text{AzH.CO} \\ \text{CH-OH} \end{cases}$. Ce dernier a été préparé

dissolvant la β -naphtisatine dans l'acide acétique cristallisable et chaud et ajoutant du zinc en poudre jusqu'à complète décoloration. Il cristallise en cristaux incolores ou légèrement bruns, F. 210°. Ses solutions s'oxydent à l'eau en régénérant la naphtisatine.

F. REVERDIN.

Sur les dérivés de la benzalacétophénone renfermant de l'azote; J. TAMBOR et F. WILDI (D. ch. G., t. 31, p. 349; 14.3.99). — Il résulte des recherches des auteurs, recherches qui sont la conséquence des travaux de Kostanecki, que la benzalacétophénone est susceptible de réagir avec l'ammoniaque et les amines primaires aromatiques tandis que jusqu'ici les bases aromatiques secondaires pures ou mixtes ont résisté à cette réaction, qui se fait en général à froid, en présence ou dans la plupart des cas en absence d'alcali. On n'a pas pu déterminer la règle à laquelle serait soumise cette réaction, car tandis que 2 mol. de benzalacétophénone fixent 1 molécule d'ammoniaque, de nitrotoluidine $CH^3.AzH^2.AzO^2$ (1.2.5), des trois nitranilines isomères et de naphtylamine, elle réagit à mol. égales avec l'aniline, la p-toluidine et la β -naphtylamine. — Les produits de condensation sont blancs mais cependant s'ils renferment un groupe chromophore, un groupe AzO^2 par exemple, ils deviennent jaunes ou rouges. Les auteurs ont préparé les dérivés suivants : *Di-benzalacétophénone-amine* $C^6H^5.CH-CH^2.CO.C^6H^5$ par condensation de la benzalacétophénone avec AzH^3 en solution alcoolique; F. 163°. — *Dérivé acétylé*, F. 149°. — *Di-benzalacétophénone-nitrotoluidine*



F. 203°, ainsi que les dérivés correspondants des 3 nitraniline isomères et de l' α -naphtylamine. Ils décrivent également les produits de condensation de la benzalacétophénone avec l'aniline, la p-toluidine et la β -naphtylamine dans la formation desquels 1 mol. de la cétone entre en réaction avec 1 mol. de la base.

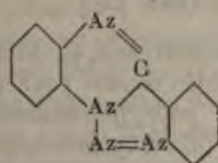
La benzalacétophénone-aniline correspond par conséquent à la formule $C^6H^5-CH-CH^2.OC.C^6H^5$ et les dérivés des autres bases $H-Az-C^6H^5$ indiquées ci-dessus sont constitués de la même manière.

F. REVERDIN.

Formation de la monométhylaniline en partant de la diméthylaniline; Julius B. COHEN et Harry T. CALVERT (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 163; 3.98). — Les auteurs ont fait réagir la diméthylaniline sur le phénylnitrocarbinol, composé obtenu par eux antérieurement. Il se forme dans cette réaction de la benzaldéhyde, de l'alcool benzylique, de la nitrosométhylaniline, en même temps qu'il se dégage de l'azote, mais pas trace de CO^2 .

Une partie du phénylnitrocarbinol se décomposerait et fournirait de l'alcool benzylique, de l'aldéhyde benzoïque, de l'azote et du bioxyde d'azote qui nitroserait la méthylaniline; quant au méthyle détaché, il n'a pas été possible de déterminer ce qu'il devient dans la réaction. Les auteurs ont étudié également l'action de l'anhydride azoteux sur la diméthylaniline; ils ont isolé un comp. crist. en aig. d'un bleu d'acier et se décomp. en dégageant des vapeurs nitreuses, quand on les chauffe modérément. Chauffé avec de l'acide acétique bouillant, ce comp. laisse dégager AzO^2 ; si on verse le produit dans l'eau, se prend en une masse de crist. qui, après recrist. dans l'alcool dilué, fondent à $155-157^\circ$. A. VALEUR.

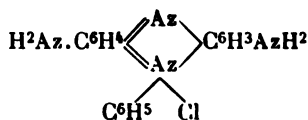
Sur les combinaisons azimidiques des benzimidazols; St. von NIEMENTOWSKI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 314; 28.2.98). — Dans une précédente communication (*Bull.*, t. 20, p. 258), l'auteur a montré qu'il se formait par l'action de $HAzO^2$ sur les o.-amidobenzimidazols de nouvelles combinaisons qu'il a appelées azimides des benzimidazols. Ces nouveaux composés correspondent à la formule générale $C^6H^{2n-18}Az^4$ et le membre le plus simple est représenté par la formule de constitution :



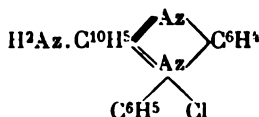
Ces substances sont solides, cristallisées, colorées en jaune, douées d'un faible caractère basique. Elles sont solubles dans les

véhicules organiques et dans les acides forts, insolubles dans les alcalis qui ne les attaquent pas à la température d'ébullition. Elles se décomposent lorsqu'on les chauffe au-dessus de leur point de fusion ou lorsqu'on les fait bouillir avec les acides minéraux, et éliminent alors facilement l'azote diazoïque $-Az=Az-$; fondus avec les phénols, elles fournissent des matières colorantes azoïques. La facilité avec laquelle la chaîne azimidique est rompue dans cette réaction différencie ces nouvelles combinaisons des véritables azimides qui, elles, sont caractérisées par une grande stabilité. L'auteur étudie dans le mémoire que nous signalons les azimides du (β) o.-amidophénylbenzimidazol, du (β) o.-amidophénylm (et resp. p) tolimidazol, du (β) o.-amido-p.-tolyl-m. (et resp. p) tolimidazol, ainsi que l'action du brome sur ces azimides et les matières colorantes azoïques qui en dérivent. F. REVERDIN.

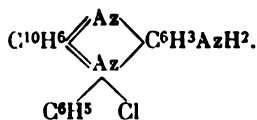
Sur les chromogènes azoniques; V. SCHAPOSCHNIKOF (*Journal Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 535; 1877, fasc. 8). — Pour obtenir les azoniums chromogènes, l'auteur est parti de leurs dérivés amidés les plus simples : les chlorhydrates de *phénosafranine*



de *rosinduline*



et d'*isorosinduline* de Nietzky et Otto.



Il donne des procédés nouveaux, ou du moins des modifications avantageuses des procédés connus pour préparer l'*aposafranin*, l'*acétylaposafranine*, le *phénylphénazonium*, l'*aposafranone*, l'*diméthylaposafranine* (*diméthylaminophénylphénazonium*), l'*phénylaposafranine* (*anilinophénylphénazonium*), l'*anilidophénylaposafranine* (*o.-dianilinophénylphénazonium*), plusieurs phénosafranines substituées, etc. Il étudie un grand nombre de sels

ces bases : chlorhydrates, iodhydrates, dichromates, chloroplatinates, chloraurates, chloromercurates, picrates, etc. Même étude pour le *phénylnaphtophénazonium* et ses dérivés ou composés : *rosinduline*, *diméthylrosinduline*, *rosindone*, *naphtophénosafranine*, *anilinonaphtophénosafranine*, sels de ces bases etc.

Un résumé, même succinct, exigeant un grand espace, je renverrai au mémoire original, me bornant à donner les principales conclusions de l'auteur :

1° L'*aposafranine* et la *rosinduline* sont des dérivés amidés qui peuvent être facilement diazotés et transformés en bases azoniques; 2° les bases azoniques sont des bases puissantes formant des acétates et autres sels solubles et stables; 3° les sels des bases azoniques sont analogues, par leurs relations et leurs propriétés, aux sels des dérivés acétylés de l'*aposafranine* et de la *rosinduline*; 4° les bases azoniques sont capables de certaines substitutions, à la façon des corps de structure paraquinonique; 5° Le *phénylphénazonium* et le *phénylnaphtophénazonium* sont les vrais chromogènes des safranines et des indulines; les matières colorantes s'obtiennent par la substitution à H de AzH^3 , OH ou autres groupements plus complexes; 6° les molécules des chromogènes des safranines et indulines, et celles des matières colorantes elles-mêmes, ne diffèrent que par leur grandeur; les propriétés chimiques de ces corps présentent des analogies complètes, dues à l'identité des groupes chromophores et de la structure moléculaire; 7° Les safranines et les indulines sont des sels de bases azoniques.

A. CORVISY.

Dérivés de la bromotolylhydrazine; J. T. HEWITT et F. G. POPE (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 174; 3.98). — Les auteurs ont pré-

paré la bromotolylhydrazine $C^6H^3 \begin{matrix} \swarrow Br \\ CH^3 \\ \searrow AzH-AzH^3 \end{matrix}$ $\begin{matrix} (5) \\ (1) \\ (4) \end{matrix}$ en réduisant par $SnCl^2$ la bromo-p.-toluidine diazotée.

Le chlorhydrate de cette base fond à 190° avec faible dég. de gaz; la base libre obtenue en précipitant une sol. de chlorhydrate par AzH^3 cristallise dans l'éther en aig. soyeuses, F. 91°; le nitrate fond à 154° en se décomposant faiblement; le sulfate crist. dans l'eau bouillante en aig. F. 201°; l'oxalate fond vers 150°.

L'acétylbromotolylhydrazine a été prép. en faisant bouillir la base avec l'acide acétique au réfrigérant à reflux; elle crist. dans l'acide acétique dilué, en prismes F. 124°, insol. dans l'eau froide,

le benzène et le pétrole léger, sol. dans l'alcool et très sol. dans CHCl_3 .

La *bromotolylsemicarbazide* $\text{C}^7\text{H}^6\text{Br}-\text{AzH}-\text{AzH}-\text{COAzH}^2$ précipite quand on mélange les sol. aq. de chlorhydrate d'hydrazine et de cyanate de potassium en proportions moléculaires. Elle est sol. dans l'éther, l'acétone, l'acide acétique, insol. dans le benzène et la ligroïne, p. f. 163° .

La *bromotolylallylthiosemicarbazide*



a été prép. en mélangeant en proportions mol. l'allylthiocarbimide et la bromotolylhydrazine en sol. étherée. Recrist. dans l'alcool, elle fond à $136^\circ,5$; elle est sol. dans les solv. org., insol. dans la ligroïne.

La *bromotolylphénylthiosemicarbazide*



se prép. de même au moyen de la phénylthiocarbimide; après recrist. dans l'alcool chaud, elle fond à 142° .

La *furfurolbromotolylhydrazone* $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}-\text{CH}=\text{Az}-\text{AzH}-\text{C}^7\text{H}^6\text{Br}$ crist. dans l'alcool chaud en aig. brunes, F. 87° ; elle est sol. dans les solv. org., insol. dans le pétrole léger.

La *benzaldéhydebromo-p.-tolylhydrazone* fond à 84° et possède les mêmes propriétés.

La *bromotolylhydrazone de l'aldéhyde salicylique* fond à 109° .

La *bromotolylhydrazone de l'acide pyruvique* fond à 175° ; elle est sol. dans la plupart des solv. org., insol. dans le benzène et la ligroïne.

La *bromotolylhydrazone du pyruvate d'éthyle* a été prép. en éthérifiant le comp. précédent au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool; elle fond à $84-85^\circ$ et se dissout dans les solv. usuels.

A. VALEUR.

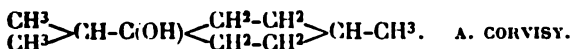
Sur l'énergie de quelques bases à fonctions mixtes; G. CARARA et U. ROSSI [*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 505-538.1.98]; voir *Bull.*, 1897, p. 1198].

G. F. JAUBERT.

Sur la méthyldioxytriazine; Adriano OSTROGOVICH (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 416; voir *Bull.*, 1897, p. 960).

G. F. JAUBERT.

Action de l'hydroxylamine sur la bromomenthylamine; N. RUMER (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 583; 1897, fasc. 7). — Une sol. éthérée de bromomenthylamine $C^{10}H^{19}AzBr^2$ fut ajoutée peu à peu à une sol. alc. de chlorhydrate d'hydroxylamine, préalablement additionnée d'éthylate de Na (1 mol. de AzH^4OCl pour 1 mol. de $C^9H^{18}ONa$). L'alcool et l'éther ayant été évaporés au B.-M., le résidu fut délayé dans l'eau et acidulé par H^2SO^4 : il s'est séparé une couche huileuse qu'en entraîne dans un courant de vapeur ; il reste dans le ballon une matière huileuse qui cristallise par refroidissement. Ces cristaux, purifiés dans l'alcool, fondent à 98° ; $(\alpha)_D^{20} = -36^\circ,8$; c'est la menthylhydrazone $C^{10}H^{19}Az-Az=C^{10}H^{18}$ décrite auparavant par l'auteur dans la réaction de Ag^2O sur $C^9H^{18}AzBr^2$. — Le produit, entraîné par la vapeur d'eau, fut fractionné en deux portions : de la première on a séparé le menthène C^9H^{18} , Eb. $165-171^\circ$; $D_4^{20} = 0,8198$. La seconde portion, bouillant de 205 à 215° , fut transformée en éther acétique ; le produit bout entre 215 et 227° , $D_4^{20} = 0,8999$; $(\alpha)_D^{20} = -50^\circ,26$. L'éther fut saponifié ; le produit contient du menthène, Eb. $165-172^\circ$; la portion la plus considérable bout entre 200 et 210° ; $D_4^{20} = 0,8597$; $(\alpha)_D^{20} = -27^\circ,56$. Le résidu de la distillation est un liquide épais dont on retire du menthol par cristallisation dans l'éther. — Il résulte de ces faits que l'action de l'hydroxylamine sur la bromomenthylamine en milieu alcalin, est analogue à celle de AzO^3H sur la menthylamine ; elle donne les mêmes produits : du menthène, du menthol et un alcool tertiaire dont la structure probable est :



Dérivés iodés des albuminoïdes (caséine); A. LIEBRECHT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1824-1826; 27.9.97). — La faculté de combinaison de l'iode avec les matières albuminoïdes a été signalée déjà. Les combinaisons iodées des albuminoïdes et de leurs produits de dédoublement, albumoses et peptones, se préparent avec facilité par le procédé suivant, appliqué à la caséine : 80 grammes de caséine et 20 grammes d'iode sont chauffés au bain-marie, en agitant. La matière brune qui en résulte est épuisée par l'éther exempt d'alcool, dans un appareil Soxhlet. Le produit obtenu, caséine périodée, est une poudre jaune, soluble dans l'alcool chaud, à teneur constante en iode et qui se décolore par $S^2O^3Na^2$. La plus grande partie de l'iode est donc liée peu solidement. Si on lave, en outre, cette matière avec de l'eau et qu'on la dessèche par l'alcool et

l'éther, on obtient un iodure de caséine, dont l'iode est fermement combiné.

L'iodure de caséine est blanc, pulvérulent, insoluble dans les solvants ordinaires, soluble dans les alcalis. Il contient S et Ph et diffère de la caséine par son insolubilité dans $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$.

Caséiodine. — La caséine iodée, traitée selon la méthode employée par Baumann pour la préparation de l'iodothyridine, donne un corps analogue à celle-ci. 100 grammes de caséine iodée sont chauffés au bain-marie, pendant deux heures, avec deux litres de SO^4H^2 à 10 0/0. Le produit, purifié par solution dans les alcalis et reprecipitation, contient 8,70/0 d'iode et constitue la caséiodine. Il donne la réaction du biuret, et dégage de l'iode, sous l'action de SO^4H^2 concentré. Les recherches cliniques ont montré que ce corps, tout comme l'iodothyridine, était capable de supprimer le tétanos et la mort chez des chiens ayant subi l'ablation de la glande thyroïde. Les dérivés bromés correspondant aux précédents s'obtiennent d'une manière analogue.

H. COPAUX.

Action des halogènes sur l'albumine; Gowland HOPKINS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1860-1863; 27.9.97). — Les halogènes forment, dans les solutions étendues d'albumine, des précipités floconneux. Lavés et purifiés, par dialyse, des sels minéraux qui les accompagnent, ces composés offrent une teneur constante en halogènes et ne donnent pas de cendres à la combustion. Ils sont insolubles dans l'alcool, l'éther et le benzène, aptes à produire les réactions de la xanthoprotéine et du biuret, dégagent de l'ammoniaque avec les alcalis et, cependant, ne donnent aucune coloration avec le réactif de Millon.

L'alcool transforme ces précipités en composés plus riches en halogènes, et possédant, d'ailleurs, les propriétés générales des précédents. Ce sont probablement des produits d'addition.

Ces corps diffèrent complètement des chloro et bromo-peptones de Paal; ce sont des composés définis et d'une grandeur moléculaire très élevée.

H. COPAUX.

Sur un produit de dédoublement de la matière colorante biliaire, l'acide biliverdique; W. KUSTER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1831-1835; 27.9.97). — On admet que la matière colorante biliaire se forme aux dépens de l'hémoglobine et, en particulier, de l'hématine, mais le mode de transformation est inconnu. — Nencki a montré que l'hématoporphyrine, obtenue par l'action de BrH et $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ sur l'hématine, est isomère de la bilirubine, $\text{C}^{46}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^2$.

En outre, la réduction donne un corps très semblable au produit de réduction de la bilirubine.

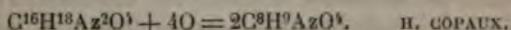
Ayant reconnu, dans l'hématine, l'existence d'un acide hématique bibasique, $C^8H^{10}O^3$, et sa transformation facile en acide tribasique, $C^8H^{10}O^6$, puis en lactone, $C^8H^8O^5$, l'auteur a fondé sur cette base un procédé de comparaison entre l'hématine et l'hématoporphyrine, d'une part, et la matière colorante biliaire de l'autre.

Si les deux corps sont de constitutions semblables, leurs produits de réduction doivent offrir de l'analogie.

L'oxydation à l'air libre, en liqueur alcaline, ne donnant pas de résultats simples, on l'opère en présence du bichromate de sodium. On suit, quant au reste, la méthode employée pour la préparation des acides hématiques, et l'on obtient un corps cristallisé, l'acide biliverdique, fusible à 100-101°, de formule $C^8H^9AzO^4$.

C'est un acide unibasique à froid, très facilement soluble dans l'eau chaude, soluble dans les acides étendus.

L'hématoporphyrine et la bilirubine isomère ne forment donc pas de produits analogues, lorsqu'elles sont oxydées dans les mêmes conditions. L'acide biliverdique n'est pas saturé; il contient de l'azote, probablement, dans un groupe cyanogéné difficilement saponifiable. Sa formation, à partir de la biliverdine, serait représentée par l'équation :



Décomposition de la fibrine par le streptococcus; O. EM-MERLING (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1863-1869; 27.9.97). — L'auteur avait précédemment montré que l'albumine est décomposée par le staphylococcus aureus, sans qu'on puisse caractériser de composés toxiques dans les produits de décomposition. Il a, cette fois, soumis la fibrine à l'action du streptococcus longus. Après trois semaines de contact, le liquide filtré n'est pas toxique. Distillé dans le vide à 40°, il abandonne un résidu dans lequel se reconnaissent la tyrosine, la leucine, puis l'acide succinique, les acides acétique, propionique, butyrique normal et caproïque. Seul de cette série, l'acide valérianique manque. On obtient ensuite des peptones et des sels minéraux, de la triméthylamine, et une base dont les propriétés correspondent à celles de l' α -collidine.

Le liquide provenant de la distillation dans le vide renferme de l'ammoniaque et des méthylamines.

Cette recherche montre que les méthodes courantes ne permet-

tent pas d'isoler les produits toxiques formés dans ces actions microbiennes. L'organisme vivant est peut-être seul capable d'enlever à ces organismes les poisons solidement retenus dans leur cellule. Il est d'ailleurs possible que la stérilisation prolongée des matières albuminoïdes provoque en elles des transformations qui influent sur le sens des dédoublements ultérieurs.

H. COPAUX.

Protéolyse par l'action de la papaïne et observations sur l'action physiologique des produits formés; R. H. CHITTENDEN, Lafayette B. MENDEL et H. E. Mac DERMOTT. (*American Journal of physiology*, t. 4, p. 255). — On sait depuis les recherches de Wurtz et Bouchut que la papaïne possède la propriété de peptoniser les substances albuminoïdes. Mais quels sont les produits formés? Des divergences existent entre les auteurs: les uns admettent la formation de peptones vraies, les autres admettent qu'il ne se forme que des protéoses. Dans ce travail il est démontré que la digestion par la papaïne se faisant en milieu aseptique (addition de thymol, de chloroforme, de fluorure de sodium), donne toujours des quantités importantes de peptone vraie, soit en partant de la fibrine, soit en partant de l'albumine d'œuf. La proportion de peptone vraie formée varie suivant les conditions de l'expérience et notamment suivant la proportion de papaïne employée; elle peut, dans des cas favorables, atteindre 60 0/0 de la quantité de substance albuminoïde attaquée; c'est une proportion supérieure à celle obtenue dans les digestions peptiques.

La deutéroprotéose et la peptone produites par la papaïne injectées à la dose de 0^{gr},3 à 0^{gr},5 par kilogr. d'animal retardent ou empêchent la coagulation du sang, comme les produits correspondants de digestions peptiques ou tryptique. Elles déterminent comme ces derniers un abaissement énorme de la pression sanguine qui tombe de 160 à 25 mm.

ARTHUS.

Sur la rancidité des huiles; Alberto SCALA (*Staz. sperim. agric. ital.*, t. 30, p. 613). — L'auteur a examiné trois sortes d'huiles qu'il a soumises à l'action de l'air et de la lumière. Celle qui a le plus augmenté de poids est celle qui contient le plus d'éthers glycériques de l'ac. oléique. — L'auteur a fait ensuite les mêmes essais avec l'ac. stéarique, palmitique et oléique. — Les deux premiers n'augmentent pas de poids, même au bout de 6 mois, tandis que l'ac. oléique absorbe beaucoup d'oxygène. — L'auteur conclut de ses recherches que le rancissement des huiles provient de l'oxydation de l'ac. oléique. — L'auteur a isolé les produits qui

prennent naissance dans le rancissement de l'huile d'olive, il a pu déterminer : l'aldéhyde œnanthylque, qui donne à l'huile l'odeur et le goût de rancis; l'acide formique, acétique, butyrique, œnanthylque, azélaïque, sébacique. — Ces mêmes produits se forment dans le rancissement de l'ac. oléique, il se forme en outre de l'ac. dioxystéarique.

G. F. JAUBERT.

Recherche chimique et bactériologique sur la fermentation de l'herbe fraîche; O. EMMERLING (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1869-1870; 27.9.37). — Ce travail est une contribution à l'étude des réactions qui s'accomplissent dans la transformation de l'herbe en foin. L'herbe, fraîchement coupée, est comprimée, à l'état humide, dans un presseoir. La température, au centre, s'élève à 26°, et, pendant quatre semaines, on observe un dégagement régulier de gaz exempt de méthane et contenant 64 0/0 de CO_2 et 36 0/0 Az. L'herbe est devenue brune et acide; elle a pris une odeur éthérée, due, non seulement au foin, mais à la formation de quinone nettement caractérisée. Si imprévue que puisse être la présence de ce corps, on l'avait obtenu déjà dans l'oxydation de plusieurs extraits de plantes et lorsque, dans l'expérience précédente, on substitue CO_2 à l'air, la quinone ne se retrouve plus.

Parmi les bactéries, on remarque des traces de moisissures, les bacilles du foin et, en particulier, le mycoïde des racines. Ce dernier détruit énergiquement les albumines, mais son rôle dans l'action présente doit être différent. Ce champignon transforme le glucose en acide lactique; il est, en outre, capable d'attaquer les pentoses avec formation d'acides. L'amidon, le sucre de canne, le maltose et le glycogène sont dédoublés par lui. Les bactéries lactiques n'ayant pas été retrouvées dans la masse fermentée, la décomposition des albuminoïdes et la formation d'acides doivent être attribuées, au moins partiellement, au bacille des racines.

H. COPAUX.

Sur la coloration artificielle du café; Giulio MORPURGO (*L'Orosi*, t. 20, p. 403; 12.97). — L'auteur a étudié la coloration artificielle du café falsifié par le moyen suivant : le café est d'abord lavé avec de l'eau additionnée d'un corps antiseptique puis séché vivement dans de la sciure de bois. On met alors le café en grains dans des tambours à rotation avec la mat. col. (graphite, charbon de tilleul, noir d'ivoire, suie, ultramarine, mélanges de bleu et de vert, laque de vert malachite, bleu de Prusse, tannate de Fe, laques de couleurs d'aniline, chrômato de Pb, ocre jaune, carbonate de Ca, talc, etc.). — Les grains de café sont ensuite rendus bril-

lants par frottement avec un peu de cire. — Pour déceler la falsification de ces cafés, on en extrait 50 gr. par de l'alcool bouillant et recherche dans ce dernier la cire et les mat. col. artificielles.

G. F. JAUBERT.

L'enzyme protéolytique du suc de levure comprimée; M. HAHN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 200-202; 14.2.98). — L'auteur a reconnu l'existence d'une enzyme solvante de l'albumine dans le suc de levure comprimée. Quelques centimètres cubes de suc, additionnés de CHCl_3 ou de tout autre antiseptique et abandonnés sur une couche épaisse de gélatine solide, la fluidifient en quelques jours.

Ce fait, qu'on ne peut attribuer aux organismes vivants, s'accorde avec les recherches antérieures sur l'autodigestion des cellules de levure (Schützenberger, Salkowski). Cette enzyme n'existe d'ailleurs pas seulement dans quelques variétés de levures, et sous un état physiologique spécial. Avec deux levures différentes, l'auteur a préparé des suc possédant un faible pouvoir ferment et une activité protéolytique intense; il a pu obtenir, avec les bacilles du typhus, et par la même méthode de compression, des liquides albumineux qui étaient le siège d'une faible autodigestion. Ces enzymes sont abondamment répandues dans les cellules végétales et le mode d'action du suc de levure ne semble pas de nature protoplasmique.

L'auteur se réserve d'étudier le cas des cellules animales, selon une hypothèse émise par Neumeister. En outre, celui-ci a signalé que Hjort, son élève, en pulvérisant finement la levure fortement comprimée avec du sable quartzeux, avait obtenu, par une nouvelle compression, un extrait dépourvu de propriétés peptiques. Ce fait est inexplicable, à moins d'insuffisance dans l'intensité et la durée de la compression.

H. COPAUX.

Constatation de l'enzyme protéolytique contenue dans le suc de levure comprimée; L. GERET et M. HAHN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 202-203; 14.2.98). — Le suc préparé comme on l'a indiqué précédemment, est une liqueur opalescente, renfermant encore, après filtrations répétées sur la terre d'infusoires, quelques cellules de levure isolées. Lorsqu'on l'abandonne à 37° , après addition de CHCl_3 , il s'y forme promptement un précipité de matières albuminoïdes qui disparaît presque totalement pour se reformer ensuite. Après 6 à 8 jours, le sédiment est formé de tyrosine; après 2 à 4 semaines, il contient, en outre, de la

Les albumoses n'ont qu'une existence momentanée et les phosphores sont absentes. Le phosphore de la nucléalbumine est disparu après 24 heures de digestion; le soufre est passé à l'état sulfurique.

Des tableaux d'expériences montrent la disparition de l'albumine coagulable et l'accroissement simultané de l'azote dans le liquide filtré. Une température de 60°, maintenue pendant 1 heure, détruit la zymase, et la digestion ultérieure à 37° n'entraîne plus de variations dans la quantité de coagulum.

H. COPAUX.

Fermentation alcoolique sans cellules de levure; E. BUCHNER et R. RAPP (*D. ch. G.*, t. 34, p. 209-218; 14.2.98). — Ce mémoire expose les résultats de nouvelles recherches quantitatives sur le pouvoir ferment du suc de levure filtré ou non filtré; il répond à quelques objections soulevées contre les communications précédentes.

M. Stavenhagen ayant relevé le chiffre de 50 à 100 germes présents dans un essai publié par l'auteur, celui-ci rappelle que ce nombre est relatif à une liqueur soumise à la fermentation depuis 3 jours, et non pas à la liqueur primitive, en outre, qu'en admettant ce nombre de germes, au début, et leur multiplication ultérieure, on ne saurait obtenir ainsi 1 gramme de CO_2 , après 3 jours d'action, enfin qu'il est prouvé, par les recherches présentes, que les organismes éventuellement contenus dans le suc, ne peuvent, dans les conditions indiquées, influencer les résultats. L'auteur ne prétend pas non plus que le filtre à terre d'infusoires de Berkefeld fournisse des liquides absolument stériles; il lui attribue seulement la propriété, maintes fois reconnue, de retenir toutes les cellules de levure. L'existence d'une fermentation, en l'absence de cellules de levure, n'est pas, selon le mot de M. Stavenhagen, en contradiction absolue avec la théorie de Pasteur. La partie physiologique des propositions de Pasteur reste intacte: La fermentation est une vie sans oxygène. Quand à la partie chimique, il suffit, pour la tenir en harmonie avec les expériences actuelles, de la modifier dans les termes suivants: Pas de fermentation sans zymase, formée dans l'organisme.

A la réclamation de priorité de M^{me} de Manasséin, l'auteur oppose le travail même de celle-ci. On y trouve l'affirmation d'une croyance subjective à l'existence d'une enzyme, opinion depuis longtemps émise par MM. Traube et Berthelot, et nullement la preuve expérimentale de cette existence.

Sur la nature de la zymase. — Les nouvelles études entreprises

à ce sujet indiquent de grandes différences entre l'agent actif du suc de levure et la plupart des enzymes, l'invertine, par exemple, mais par contre, d'étroites analogies avec la substance hydrolysant le sucre de canne, découverte par Fischer et Lindner dans *Monilia Candida*.

La zymase ne diffuse que très lentement à travers le parchemin et les derniers essais comparatifs de dialyse tendent à prouver que la fermentation a son siège à l'intérieur plutôt qu'à l'extérieur des cellules de levure.

En outre, tandis que les cellules de levure sont incapables de provoquer la fermentation du glycogène, le suc détermine un abondant dégagement de CO_2 ; l'agent hydrolysant le glycogène réside donc à l'intérieur des cellules et n'en peut être extrait.

Des tableaux quantitatifs terminent ce travail. Ils font ressortir l'influence favorable exercée sur le pouvoir ferment du suc de levure par de petites quantités de CO_3K^2 et d' AsO_3K . D'après deux recherches de contrôle, effectuées, sans addition d' AsO_3K , sur une levure rendue inactive par repos, l'activité des microorganismes possibles est un facteur tout à fait négligeable.

Le pouvoir ferment du suc décroît considérablement après filtration; il dépend d'ailleurs de la qualité des filtres et de la masse du liquide filtré. Aussi est-il préférable d'opérer d'abord une filtration grossière sur la terre d'infusoires, puis une filtration définitive au filtre Chamberland.

H. COPAUX.

Absence de mélézitose dans la manne de l'alhagi camelorum;
N. ORLOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 614; 1897, fasc. 8).
 — L'auteur a extrait et fait cristalliser le sucre contenu dans la manne d'*Alhagi camelorum*; il résulte de l'analyse, de la mesure du pouvoir rotatoire, avant et après l'inversion, que ce sucre n'est pas le mélézitose comme celui d'*alhagi maurorum*, mais bien le saccharose.

A. CORVSY.

ERRATUM

Dans le numéro 8 du *Bulletin* du 20 avril dernier, par suite d'une interversion des pages 363-364 (t. 20), lire le texte de la page 364 avant celui de la page 363.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur les régularités des points d'ébullition des isomères de la série grasse; N. MENTSCHUTKIN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 313-314; 28.2.98). — Réclamation de priorité à propos d'une publication de M. Naumann se rapportant au même sujet (*Ibid.*, t. 31, p. 30).

P. FREUNDLER.

Recherches sur l'activité optique; L. TCHUGAEFF (*D. ch. G.*, t. 31, p. 360-368; 14.3.98). — Partant du principe que les groupements attachés à un atome de carbone asymétrique n'influent pas uniquement par leur masse sur le pouvoir rotatoire, l'auteur s'est proposé d'étudier l'action des autres facteurs (nature chimique, configuration, etc.). Il a étudié à ce sujet un certain nombre d'éthers du menthol qu'il a préparés au moyen des chlorures ou des anhydrides d'acides gras. Voici les constantes de ces éthers dont quelques-uns sont nouveaux:

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	d_{20}^4	Éb. ($H=15mm$)
Formiate.....	-79,57	-146,3	0,9359	98°
Acétate.....	-79,42	-157,3	0,9185	108
Propionate.....	-75,51	-160,2	0,9184	118
Butyrate normal....	-69,52	-156,9	0,9114	129
Valérate normal....	-65,55	-157,3	0,9074	141
Caproate normal....	-62,07	-157,7	0,9033	153
Heptylate normal....	-58,85	-157,7	0,9006	165
Caprylate normal....	-55,29	-155,8	0,8977	175

L'auteur préfère la grandeur : *rotation moléculaire* à la notion de pouvoir spécifique et il conclut de la constance de cette rotation moléculaire à partir de l'éther butyrique, que la masse des groupements attachés au C asymétrique n'influe que dans une certaine limite; la loi de variation de $(M)_D$ serait très simple, et les anomalies observées à propos des premiers termes proviendraient de lois secondaires qui n'influeraient plus lorsque les masses s'accroissent indéfiniment. On peut toutefois reprocher à l'auteur d'avoir choisi pour étayer sa théorie une série assez complexe, puisqu'elle a comme point de départ un composé cyclique. P. FREUNDLER.

Densité de quelques gaz; Lord RAILEIGH (*Chem. News*, t. 76, p. 315-316; 31.12.97). — Lord Raileigh, dans une étude depuis longtemps poursuivie sur les densités des gaz, est arrivé finalement aux résultats suivants :

Air sec.....	1.00000
Oxygène.....	1.10535
Azote.....	0.96737
Azote et argon de l'air..	0.97209
Argon.....	1.37752
Oxyde de carbone.....	0.96716
Acide carbonique.....	1.52909
Protoxyde d'azote.....	1.52951
Hydrogène.....	0.06960

La densité donnée pour l'hydrogène est peut-être un peu forte. Ces déterminations de densité ont pour but d'arriver à des déterminations précises des poids atomiques en employant les méthodes volumétriques. Dès à présent, en rapprochant ces nombres de quelques expériences antérieures, on est conduit à penser que les poids atomiques de Az et C pour 0 = 16 pourraient bien être exactement 12 et 14.

LE CHATELIER.

Sur la réfraction de quelques gaz; W. RAMSAY et M. W. TRAVERS (*Chem. News*, t. 77, p. 1-3; 7.1.98). — Le pouvoir réfringent ($n - 1$)_p des gaz suivants rapportés à celui de l'air pris comme unité serait :

Hydrogène.....	0.4733
Oxygène.....	0.9243
Azote.....	1.0163
Argon.....	0.9596
Oxyde de carbone.....	1.5316

Le résultat le plus important de ces recherches serait que la loi d'additivité généralement admise pour le pouvoir réfringent des mélanges de gaz ne serait pas tout à fait exacte. Pour les mélanges d'hydrogène et d'hélium, l'écart atteint 3 0/0. Pour le mélange des trois constituants de l'air, 0,35 0/0 et pour les mélanges d'oxygène et d'oxyde de carbone, 0,23 0/0.

LE CHATELIER.

Relations entre les constantes thermiques des corps simples; N. DEER (*Chem. News*, t. 76, p. 234-237; 12.11.97). — Revue des diverses formules empiriques, essayées antérieurement pour ratta-

cher les températures et les chaleurs latentes de fusion des éléments à quelques autres de leurs propriétés.

LE CHATELIER.

Propriétés électriques des gaz nouvellement préparés; J. S. TOWNSEND (*Phil. Mag.*, t. 45, p. 125-151; 1.2.98). — Les gaz dégagés d'un liquide par électrolyse sont chargés d'électricité, et ces gaz électrisés ont la propriété de condenser la vapeur d'eau sous forme de nuage. Cette électrisation se conserve en partie après que le gaz a traversé, bulle à bulle, un liquide et passé à travers de la laine de verre.

LE CHATELIER.

Sur la vitesse de dissolution; A. A. NOYES et W. B. WHITNEY (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 930-984; 11.97). — Les expériences ont porté sur l'acide benzoïque et le chlorure de plomb coulés en cylindres de dimensions mesurées; la dissolution a été effectuée à la température de 25°. Ces expériences ont confirmé le fait connu que la vitesse de dissolution d'un corps solide dans une de ses dissolutions est proportionnelle à la différence entre la concentration de cette solution et celle de la dissolution saturée.

LE CHATELIER.

Sur une nouvelle méthode pour déterminer la tension de vapeur des solutions; E. B. H. WADE (*Proc. roy. Soc.*, t. 62, p. 376-385; 2.98). — L'auteur détermine la différence entre les points d'ébullition de l'eau et de la solution saline bouillant sous la même pression, dans deux vases placés l'un à côté de l'autre et enveloppés dans une même chemise de vapeur. L'ébullition est provoquée par un courant de vapeur d'eau traversant les deux liquides. La différence de température est mesurée avec un thermomètre à résistance électrique de platine. La solution saline est analysée aussitôt la mesure faite.

Cette méthode différentielle supprime la plus importante des causes d'erreurs que présentent les mesures de tension de vapeur, est-à-dire celle qui résulte des variations de la pression atmosphérique.

LE CHATELIER.

Sur une nouvelle modification de la méthode ébullioscopique; W. LANDSBERGER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 458-473; 14.3.98).

— La modification apportée par l'auteur à la méthode de M. Beckmann est la suivante: au lieu de chauffer directement le dissolvant et la solution par une flamme, on les amène à leur point d'ébullition au moyen d'un courant de vapeur du dissolvant employé. Aussitôt que la vapeur ne se condense plus, le thermo-

mètre reste stationnaire pendant un temps indéfini. — L'appareil se compose essentiellement d'une éprouvette cylindrique munie d'une tubulure latérale à laquelle on adapte un réfrigérant descendant. L'éprouvette est fermée par un bouchon à 2 trous que traversent un thermomètre (en $1/50$ de degré) et un tube adouci coudé plongeant au fond du récipient. Ce dernier tube est relié à un générateur quelconque dans lequel on fait bouillir le dissolvant. — Pratiquement, on opère de la façon suivante : on détermine d'abord le point d'ébullition du solvant pur, puis on introduit dans l'éprouvette la substance pesée et l'on continue à faire passer le courant de vapeur jusqu'à ce que l'équilibre soit de nouveau établi. On note le 2^e point d'ébullition, puis on pèse l'éprouvette avec le bouchon, le thermomètre et le tube, on la vide, on la sèche, on la repèse, et l'on retranche de la différence le poids de la substance. On obtient ainsi le poids du dissolvant et l'on effectue les calculs par le procédé habituel. — Chaque détermination exige de 5 à 10 minutes. De plus, cette méthode offre l'avantage d'éliminer naturellement toute une série de corrections (pression barométrique, etc.).

P. FREUNDLER.

Nouveau procédé pour la préparation de l'iode pur ; B. LEAL et W. H. WHATMONGH (*Chem. Soc.*, t. 73-74, p. 148-157; 3.98)

— Les procédés employés habituellement pour préparer l'iode pur laissent quelques doutes sur l'élimination complète de Cl et Br. On l'obtient facilement à l'état de pureté complète en partant de Cu^2 précipité par l'action de KI ordinaire sur une solution à 100 gr. par litre de CuSO_4 et autant de FeSO_4 . Il ne se forme dans ces conditions ni Cu^2Br^2 ni Cu^2Cl^2 . Par surcroît de précaution, on lave le précipité avec une sol. de SO_2 qui a la propriété de dissoudre Cu^2Br^2 et Cu^2Cl^2 fraîchement précipités.

Cu^2I^2 ainsi obtenu est desséché et fondu dans un courant de CO_2 , puis traité par un courant d'air à 240° de façon à déplacer et volatiliser I dont les vap. sont condensées par refroidissement. A cette T. de 240° , il n'y a aucun entraînement de vap. de Cu^2 dont le p. d'ébul. est beaucoup plus élevé et voisin de 760° .

L'I ainsi obtenu ne laisse aucun résidu solide et ne donne dans la flamme du gaz aucune trace des raies spectrales de Cu. Son point de fus. non corrigé est $112^\circ,5-114^\circ$.

LE CHATELIER.

Etude de l'oxygène aux basses pressions ; R. THRELFALL F. MARTIN (*Chem. News*, t. 76, p. 283-285; 10.12.97). — Bohr découvre (*Wied. Ann.*, t. 27, p. 475) que l'oxygène amené à u

pression inférieure à 8^{mm},7 de Hg présente une compressibilité anormale. Sa densité est notablement supérieure à sa densité théorique, mais n'atteint sa valeur limite qu'après un temps plus ou moins long. Suherland avait émis l'hypothèse qu'il pourrait se former un peu d'ozone. Pour résoudre cette question, les auteurs ont employé une solution d'amidon dans la glycérine préalablement déshydratée à 260° et additionnée d'HI, le réactif très sensible à l'ozone n'a pris aucune coloration.

LE CHATELIER.

Action de la lumière sur la combinaison du brome et de l'hydrogène à haute température; S. H. CASTLE et W. A. BEATTY (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 159-163; 2.98). — Le chlore et l'hydrogène qui, à la température ordinaire, se combinent avec explosion sous l'action des rayons solaires peuvent, au contraire, à la température de — 12°, subir l'action de ces mêmes radiations pendant plusieurs heures sans qu'il se produise aucune combinaison. Le brome et l'hydrogène, qui sont insensibles à l'action des radiations solaires au voisinage de la température ordinaire, commencent à entrer en combinaison sous cette même influence à la température de 100°; à 200°, la combinaison est très rapide.

Les expériences faites à 196° avec de l'hydrogène saturé de vap. de Br à la température ordinaire, ont donné, à la lumière solaire, les disparitions des vapeurs de Br en 1 heure, avec un soleil caché par moment derrière les nuages et en 30 min. avec un soleil bien brillant. A la lumière diffuse, la moitié environ du brome était combinée après 5 heures.

LE CHATELIER.

Sur la solubilité du gaz ammoniac dans l'eau; J. W. MALLET (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 804-809, 11.97).

Température.	Poids d'AzH ₃ dans 1 gramme H ₂ O.
— 3°9	0,947
— 10	1,115
— 20	1,768
— 25	2,554
— 30	2,781
— 40	2,946

Les solubilités aux basses températures sont bien plus considérables que ne l'aurait fait supposer l'extrapolation des mesures de Roscoe et Dittmar aux températures supérieures à 0°.

LE CHATELIER.

Sur quelques propriétés de l'acide azotique ; V. H. VELEY et J. J. MAULEY (*Chem. News*, t. 76, p. 316-317 ; 31.12.97). — Au cours d'une étude sur la conductibilité de l'acide nitrique à divers degrés de dilution, les auteurs ayant eu l'occasion de préparer une quantité importante d'anhydride azotique, en ont étudié les principales propriétés chimiques. Le corps est sans action, à la température ordinaire, sur Cu, Ag, Cd, Hg bien purs ; sur Mg du commerce. Le fer et l'étain ne sont attaqués ni à froid, ni à l'ébullition. Le zinc est légèrement attaqué ; le Na prend feu de suite. Le carbonate de chaux n'est attaqué ni à froid, ni à l'ébullition. La fleur de soufre et les pyrites se dissolvent rapidement sous l'action d'une légère chaleur.

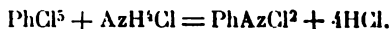
La densité de l'anhydride à la température de 14° est 1,522.

La résistance électrique de l'acide dissous décroît quand la teneur en acide croît de 1,4 à 30 0/0 ; puis la résistance croît lentement jusqu'à la teneur de 76 0/0 et ensuite très rapidement jusqu'à la teneur de 96,12 0/0 à partir de laquelle il se produit un nouveau changement brusque. Ces irrégularités peuvent être rattachées à l'existence des hydrates définis :



LE CHATELIER.

Sur les chloroazotures de phosphore ; H. N. STOKES (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 782-975 ; 11.97). — En chauffant en tubes scellés 4 parties de pentachlorure de phosphore et 1 partie de chlorure d'ammonium, on obtient, avec un rendement presque théorique, des polymères variés du chloroazoture PhAzCl^2



On emploie un tube de verre complètement rempli du mélange et fermé par une longue pointe effilée. On chauffe d'abord à 150°, laisse refroidir à 100° et casse la pointe pour dégager HCl ; on recommence à une température un peu plus élevée, et ainsi de suite, de proche en proche, jusqu'à la température de 200°, à laquelle la réaction est terminée. On obtient un mélange de différents polymères de PhAzCl^2 , les uns cristallisés et solubles dans l'essence de pétrole, les autres liquides et insolubles dans ce dissolvant. Chauffés à 250°, ils se transforment lentement, et à 350° instantanément en un polymère de degré très élevé, mais inconnu, qui est élastique, insoluble dans tous les dissolvants neutres, mais gonfle énormément dans le benzène. Chauffé au-dessus de 350°, ce corp

commence à se dépolymériser et le fait instantanément à 550°. Il distille alors et les vapeurs condensées régénèrent un mélange des polymères inférieurs.

Ces derniers peuvent être séparés, mais avec difficulté, par distillation fractionnée à basse température.

Formules.	Point de fusion.	Point d'ébullition.	
		13 mm.	760 mm.
(PhAzCl ²) ³	114°	127°	256,5
(PhAzCl ²) ⁴	123,5	188	328,5
(PhAzCl ²) ⁵	40,5-41	223-224,5	Polym
(PhAzCl ²) ⁶	91	261-263	Polym
(PAzCl ²) ⁷	- 18	289-294	Polym

Le polymère final est d'indice supérieur à 11, car un mélange liquide moins polymérisé, mais dont les éléments n'ont pu être séparés, a présenté un poids moléculaire moyen de 1,300 grammes et (PAzCl²)¹¹ = 1,276 gr.

LE CHATELIER.

Sur l'existence de l'acide orthosilicique; R. H. NORTON et D. M. ROTH (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 832-835; 9.97). — Cet acide est préparé en partant de la silice du fluorure de silicium, la lavant aussitôt précipitée avec du benzène ou de l'éther pour enlever l'eau interposée mécaniquement et enfin la comprimant un grand nombre de fois entre des papiers filtres jusqu'à ce que la matière paraisse complètement sèche. Ces manipulations durent au total 45 minutes. La silice obtenue présente exactement la composition SiO².2H²O. Abandonnée au contact de l'air ou traitée par l'alcool absolu, elle perd une partie de son eau. LE CHATELIER.

Préparation et propriétés du percarbonate de potassium; A. von HANSEN (*Ch. News*, t. 77, p. 65-67; 11.2.98). — Pour étudier la rapidité de formation de ce sel pendant l'électrolyse, on le dose volumétriquement en le décomposant par SO⁴H² et titrant par MnO⁴K l'eau oxygénée produite.

La solution de CO³K² employée doit être maintenue saturée pour obtenir la cristallisation du percarbonate solide dont la solubilité croît rapidement dans les solutions plus étendues de CO³K². Dans le cas de dissolutions de densité supérieure à 1,52, le rendement ne change pas beaucoup lorsque la température varie entre -15 et 0°. La densité correspondant à la solution saturée est 1,56.

Le rendement croît avec la densité du courant; de 0,5 à 2 ampères par décimètre carré dans une solution saturée, le rendement croît de 25 à 55 0/0. Avec des densités de courant de 60 à 80 am-

pères, le rendement atteint 90 0/0. Avec un courant de 40 ampères par décimètre carré, la production de percarbonate est de 3 gr. par ampère-heure dans une solution de densité 1,5 à la température de -10° . La force électromotrice nécessaire est de 7 volts. Avec les courants de faible densité, il se forme en même temps du bicarbonate. Le précipité recueilli est séché dans un courant d'air sec, à une température inférieure à 40° . A 100° , le sel se décompose lentement, 5 0/0 à l'heure environ. Entre 200 et 300° , il se décompose immédiatement.

Ce sel convient très bien dans les laboratoires pour obtenir un courant régulier d'oxygène. Mis dans de l'eau maintenue à 45° , il se dédouble en bicarbonate et oxygène; celui-ci n'entraîne qu'une très petite quantité de CO_2 . 100 gr. de sel donnent 5 litres d'oxygène. Le percarbonate bien sec se conserve très longtemps.

Pour purifier le sel brut, on le mouille avec une solution de KOH qui transforme CO_3KH en CO_3K^2 soluble. On filtre et on lave à l'alcool absolu. Les opérations doivent se faire entre -5 et -10° . Le sel purifié a la composition :

Percarbonate.....	95.7
Bicarbonate.....	3.84
Carbonate neutre.....	0.35
Eau.....	0.10

LE CHATELIER.

Réaction entre le mercure et l'acide sulfurique concentré; C. BASKERVILLE et F. W. MILLER (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 874-877; 11.97). — La réaction qui se produit dès le début est bien celle qui est indiquée dans les traités classiques de chimie. Il se forme du sulfate mercurieux ou du sulfate mercurique avec dégagement de SO_2 , mais jamais de sulfure comme dans le cas du cuivre.

LE CHATELIER.

Action de l'hydrogène sulfuré sur les sels de cuivre; J. B. COPPOCK (*Chem. News*, t. 76, p. 231-233; 12.11.97). — Il est possible, en précipitant le sulfate cuivrique par un excès d' H_2S , d'obtenir un précipité répondant exactement à la formule CuS .

LE CHATELIER.

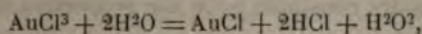
Electrolyse de quelques fluosels et fluoxysels; A. MIOLAT et U. ALVISI (*Rendiconti dei Lincei*, t. 2, p. 376; 5.12.97). — Les auteurs ont étudié la décomposition électrolytique des sels suivants : $\text{Mo.O}^2\text{F}^2$, $3(\text{AzH}^4)\text{Fl}$; $(\text{MoO}^2\text{Fl}^5)(\text{AzH}^4)^3$; $(\text{AzH}^4)^3\text{LiFl}$.

$(\text{UO}_2\text{F}_2)\text{K}^3$; $(\text{UO}_2\text{F}_2)(\text{AzH}_4)^3$. — Les trois premiers sels de cette série sont fortement dissociés par H_2O ; les fluoroxyuranates, par contre, sont dissociés normalement.

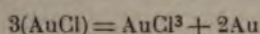
G. F. JAUBERT.

Décomposition du chlorure aurique en solutions étendues;

E. SONSTADT (*Chem. News*, t. 77, p. 74; 18.2.98). — Contrairement à une assertion consignée dans la plupart des traités de chimie, les solutions étendues de chlorure d'or ne laissent pas déposer d'or sous l'action de la lumière. Mais, si on chauffe pendant quelques heures la dissolution, il y a dépôt d'or. L'expérience réussit bien avec une dissolution renfermant 1 partie de AuCl_3 dans 15,000 gr. d'eau. Il se forme en même temps une petite quantité d'eau oxygénée. L'auteur admet qu'il se produit successivement



les deux réactions suivantes :



en même temps que la majeure partie de l'eau oxygénée de la première réaction se détruit.

LE CHATELIER.

Sur l'acide iodostanneux; S. W. YOUNG (*Am. chem. Soc.*, t. 29, p. 851-859; 11.97). — Les solutions de SnI_2 dans l'acide iodhydrique à 25 0/0 ou plus laissent déposer par refroidissement à 0° des cristaux jaunes de composition $\text{SnI}_2 \cdot 3\text{HI}$. Dans l'acide à 39,6 0/0 de HI ce corps cristallise jusqu'à la température de 20° et sa solubilité est croissante avec la température. Au-dessus de 20°, il se dépose de l'iodure stanneux dont la solubilité est au contraire décroissante jusqu'à un minimum voisin de la température de 25°.

s = parties de SnI_2 dans 100 p. de dissolvant (HI 0/0 = 39.6).

Première série.

t	0°	5°7	10°5	15°7	20°3
s	15.66	19.7	24.3	30.9	34.3

Deuxième série.

t	20°1	25°3	30°	34°7
s	29.9	28.2	28.2	29.1

La première série se rapporte à la cristallisation de $\text{SnI}_2 \cdot 3\text{HI}$ jaune et la seconde à celle de SnI_2 rouge. Ces deux courbes se comportent à angle vif comme dans tous les cas analogues.

LE CHATELIER.

Solubilité de l'iodure stanneux dans l'eau et dans l'acide iodhydrique; S. W. YOUNG (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 845-851; 11.97).

Parties de sel dans 100 p. de dissolvant.

IH 0/0.....	0	5.83	9.69	20.44	36.82
Température 20°.....	0.98	0.20	0.23	1.81	25.31
— 40.....	1.40	0.33	0.28	1.90	23.15
— 60.....	2.07	0.66	0.55	2.51	24.64
— 80.....	2.95	1.23	1.13	3.70	27.23
— 100.....	4.03	2.23	2.04	5.82	34.05

On remarquera que la solubilité passe par un minimum :

1° A température constante pour une proportion de IH comprise entre 5 à 10 0/0;

2° Dans la dissolution à 37 0/0 vers la température de 40°.

LE CHATELIER.

Préparation du dicarbonate de carbonate de cobaltotétramine; Arturo MIOLATI (*Rendiconti dei Lincei*, t. 2, p. 344; 5.12.97). — Les sels du carbonate de cobaltotétramine possèdent

la formule suivante : $\left[\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{AzH}^4)^3 \\ \text{CO}^3 \end{smallmatrix} \right] \text{X}$, dans laquelle X indique le

radical acide, que l'on peut déceler par les moyens ordinaires. —

Le groupe CO^3 qui se trouve dans la parenthèse ne donne pas de combinaison avec CaCl_2 , il réagit donc d'une façon analogue au groupe CAz des ferrocyanures. — L'auteur a préparé différents sels de carbonate de cobaltotétramine, comme le fluorure

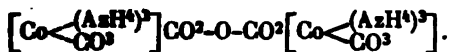
$\left[\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{AzH}^4)^3 \\ \text{CO}^3 \end{smallmatrix} \right] \text{Fl.} + 3\text{H}_2\text{O}$. En cherchant à préparer le sulfocya-

nure, il s'est formé un dicarbonate. On l'obtient par le procédé suivant : on traite du sulfate de Co par la quantité théorique de sulfocyanure de Ba, puis on termine l'opération comme Jørgensen l'indique (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 2, p. 279) pour le sulfate de carbonate de cobaltotétramine. — La solution qui contient le sel de tétramine est évaporé au B.-M. puis on précipite par l'alcool. — Le sel est purifié par redissolution dans H_2O et nouvelle précipitation par l'alcool. Il forme des prismes rouges brillants répondant à la

formule $\left[\text{Co} < \begin{smallmatrix} (\text{AzH}^4)^3 \\ \text{CO}^3 \end{smallmatrix} \right] \text{CO}^3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$. — Cette substance séchée

dans l'étuve perd plus d'une molécule d'eau; d'un autre côté, en déterminant la conductibilité électrique du sel, l'auteur arrive à

monère qu'il y a dissociation et formation probable du pyrocarbone :



G. F. JAUBERT.

Oclusion de l'hydrogène et de l'oxygène par le palladium ;
HOUB, W, RAMSAY et J. SHIELDS (*Chem. News*, t. 76, p. 317-318; 31.12.97). — Le noir de palladium renferme 1,65 0/0 d'O, et 138 volumes qui ne peuvent être extraits au rouge sombre dans le vide. Il faut chauffer le métal dans l'hydrogène et peser l'eau formée. Séché à 100°, il renferme, en outre, 0,72 0/0 d'eau. En admettant que l'oxygène soit combiné au métal, on a, pour la composition du noir, séché à 100° :

Pd	86.59
PdO.....	12.69
H ² O.....	0.72

Ce noir, chauffé au rouge dans l'oxygène, absorbe environ 1600 fois son volume de ce gaz et ne l'abandonne pas dans le vide. Cette quantité d'oxygène correspond à une composition intermédiaire entre Pd²O et PdO. En prolongeant suffisamment l'action de l'oxygène, on arriverait sans doute à la composition PdO. La chaleur de combinaison pour 1 gr. d'oxygène est de 1120 calories-grammes, intermédiaire entre celles trouvées par Thomsen pour la formation des oxydes Pd²O et PdO.

Le noir de palladium, après avoir été débarrassé de son oxygène par un premier chauffage dans l'hydrogène, absorbe à la température ordinaire 852 fois son volume de H, et il en dégage dans le vide, à la même température, 98 0/0 de la quantité absorbée et la totalité à une température un peu plus élevée. La quantité d'hydrogène absorbée n'augmente pas quand la pression est élevée jusqu'à 4,6 atmosphères. Cette quantité d'hydrogène absorbé correspond à 1,4 atome de H, pour 1 atome de Pd, soit une composition voisine de Pd³H², indiquée antérieurement par Dewar. La quantité de chaleur dégagée est proportionnelle au poids d'H fixé; elle est de 4640 calories-grammes par 1 gr. d'H.

Le palladium en feuille n'absorbe pas directement l'hydrogène, ni à froid, ni chauffé puis refroidi dans l'hydrogène, ni après avoir été chargé et déchargé à plusieurs reprises par électrolyse. Mais il acquiert cette propriété lorsqu'il a été chauffé très fortement dans la flamme du chalumeau à gaz, opération qui a dû provoquer suc-

cessivement l'oxydation et la réduction du métal. Il se comporte alors comme le noir de palladium, avec cette seule différence que les absorptions et dégagement d'hydrogène sont beaucoup plus lents.

LE CHATELIER.

Absorption de l'hydrogène par le palladium aux températures élevées et sous de fortes pressions; DEWAR (*Chem. News*, t. 76, 5.12.97). — Le palladium compact absorbe environ 300 fois son volume d'hydrogène à la température de 360° sous une pression de 60 atmosphères, et la même quantité à 500° sous une pression de 120 atmosphères.

LE CHATELIER.

La fergusonite, minéral endothermique; W. RAMSAY et W. TRAVERS (*Chem. News*, t. 77, p. 64-65; 11.2.98). — La fergusonite découverte par Hartwall, se rencontre dans des roches feldspathiques et micacées de Norvège; elle a un peu l'aspect de l'obsidienne, mais est beaucoup plus dense. Chauffée entre 500 et 600°, elle devient subitement incandescente en dégageant beaucoup d'hélium; en même temps, sa densité diminue. D'après les analyses de M^{lle} Emilie Aston, ce minéral présente la composition suivante :

Oxyde de niobium et tantale.....	47.75
Oxyde d'yttrium, erbium, etc.	31.09
Oxyde de cérium, etc.	13.87
Oxyde d'urane.....	7.17
Acide titanique.....	4.56
Silice.....	1.42
Oxyde ferrique.....	1.55
Oxyde de plomb.....	0.16
Oxyde de cuivre.....	0.12
	100.89

Ce minéral est donc essentiellement un niobate d'yttrium.

Chaque gramme dégage, au moment de l'incandescence, 1^{cc},43 de gaz ayant la composition suivante :

Hélium.....	25.50
Hydrogène.....	5.47
Acide carbonique.....	17.14
Azote.....	1.88
	90.99

En chauffant ensuite ce minéral avec du bisulfate de potasse, on en retire encore 1 cc. d'hélium par gramme.

La densité du minéral, avant et après l'incandescence, est :

Avant.....	5.619
Après.....	5.375

La quantité de chaleur dégagée au moment de l'incandescence par 1 gr. est de 809 calories-grammes. La chaleur spécifique entre 0 et 27° est 0.1069.

Il existe d'autres minéraux dégageant de la chaleur par la calcination, mais, dans ce cas, il y a augmentation de densité; les minéraux dégagés sont beaucoup plus pauvres en hélium.

	CC. DE GAZ PAR GR.				DENSITÉ		Pertes de poids
	H ² .	CO.	CO ² .	Hélium.	Avant.	Après.	
Calcédoine.....	0,70	0,01	1,06	0,00	4.289	4.371	0.82
Calcédoine.....	0,44	0,00	0,21	0,21	4.683	4.793	1.016

Les auteurs concluent de ces recherches que l'hélium est engagé dans la fergusonite à l'état de composé endothermique.

LE CHATELIER.

Quatre nouvelles météorites d'Australie; H. A. WARD (*Am. J. of sc.*, t. 5, p. 135-140; 1.2.98). — Ces météorites, de composition très voisine, renferment, en outre du fer, environ 10 0/0 de Ni, 1 0/0 de Co et quelques millièmes de Ph.

LE CHATELIER.

Produits cristallisés d'un ancien four à étain; W. P. HEADEN (*Am. J. of sc.*, t. 5, p. 93-97; 1.2.98). — Détermination analytique et cristallographique de composés recueillis en 1872 dans la démolition d'un four à étain du Cornwall : sulfure, arsénure, oxyde d'étain et arsénure de fer.

LE CHATELIER.

Sur la présence du perchlorate de sodium dans le salpêtre; Alessandro PASQUALINI (*Staz. sperim. agric. ital.*, t. 30, p. 669; 24.12.97). — L'auteur a décelé dans le nitrate de Na de petites quantités de ClO⁴Na qui ont une action nuisible sur les jeunes plantes. — NaClO⁴ a été décelé dans la proportion de 0.06-0.005 0/0.

G. F. JAUBERT.

Dosage volumétrique du sodium; H. J. H. FENTON (*Chem. Soc.*, t. 73-74, p. 167-174; 3.98). — Ce procédé utilise l'insolubi-

lité dans l'eau glacée du bihydroxytartrate de sodium et le dosage par le $\text{MnO}^{\cdot}\text{K}$ en liq. sulfurique de l'acide contenu dans le préc. $\text{C}^{\cdot}\text{H}^{\cdot}\text{O}^{\cdot} + 3.0 = 4\text{CO}^{\cdot} + 3\text{H}^{\cdot}\text{O}^{\cdot}$.

La dissolution ne doit renfermer que des sels de K, Na et Mg, et le moins possible de sels de $\text{AzH}^{\cdot}$ dont la présence abaisse un peu les résultats du dosage; comme acide que HCl , $\text{SO}^{\cdot}\text{H}^{\cdot}$ et $\text{AzO}^{\cdot}\text{H}^{\cdot}$. Elle est concentrée et neutralisée, si besoin, par $\text{CO}^{\cdot}\text{K}^{\cdot}$.

Du bihydroxytartrate de potassium est dissous dans trente fois son poids d'eau glacée et ajouté en excès à la solution du sel de soude. Le mélange est conservé une demi-heure dans l'eau glacée, puis le précipité est filtré et lavé 3 fois avec 5 cc. d'eau glacée.

Le précipité est redissous sur le filtre par un excès d'eau acidulée sulfurique et sa dissolution est titrée par $\text{MnO}^{\cdot}\text{K}$.

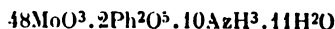
LE CHATELIER.

Modification dans la méthode usuelle pour les essais d'argent; A. E. KNORR (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 814-816; 9.97). — Au lieu d'employer pour terminer l'essai, comme cela se fait dans le procédé de Gay-Lussac, une solution décime de chlorure de sodium, on peut employer une solution diluée de sulfocyanure de potassium en se servant, suivant la méthode de Volhard, d'un sel ferrique comme indicateur. Chaque jour on vérifie le titre des liqueurs en faisant un essai sur de l'argent pur.

La présence du cuivre et des autres impuretés que l'on peut rencontrer dans les alliages d'argent est sans inconvénient. Le chlore et les vapeurs nitreuses doivent être évités avec grand soin. Il est utile de séparer par filtration le chlorure d'argent avant de terminer l'essai par le sulfocyanure. D'après les chiffres donnés, les erreurs sur 1 gramme n'atteindraient pas $0^{\text{mm}},3$.

LE CHATELIER.

Dosage de l'acide phosphorique; T. S. GLADDING (*Chem. News*, t. 77, p. 32-33; 21.1.98). — On obtiendrait pour le précipité de phosphomolybdate une composition absolument constante et répondant à la formule



en suivant un certain mode opératoire dont les deux points les plus importants sont d'ajouter très lentement le réactif molybdique, à raison de 3 gouttes par seconde, soit 10 cc. par minute, et en second lieu de sécher le précipité très exactement à 105° , ce qui lui enlève toute l'eau hygrométrique, sans toucher à l'eau de combinaison.

LE CHATELIER.

Détermination du phosphore; J. OHLY (*Chem. News*, t. 76, p. 200-201; 22.10.97). — L'auteur recommande avec quelques légères modifications de détail, soit le procédé de titrage du phosphomolybdate par la soude caustique, soit la mesure du volume du précipité réuni au fond d'un tube gradué. LE CHATELIER.

Etude des mélanges des chlorure, bromure, iodure et sulfocyanure de plomb; C. H. HERTY et T. R. BOGGS (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 820-824; 9.97). — L'objet de cette étude était de rechercher si les cristaux mixtes que ces divers sels de plomb donnent deux à deux sont des combinaisons ou des mélanges en proportions variables. Les deux sels rapprochés étaient dissous ensemble dans l'eau chaude et abandonnés à la cristallisation par refroidissement; puis les eaux-mères concentrées à chaud et abandonnées de nouveau à la cristallisation; et ainsi de suite. En examinant au microscope chaque cristallisation, on reconnaissait outre les sels simples des cristaux de nature différente.

$PbCl^2-PbBr^2$. — Cristaux mélangés, noircissant à la lumière, comme le fait le bromure seul.

$PbBr^2-PbI^2$. — La majeure partie de l'iodure se sépare seul; mais à la fin des cristallisations il se forme des cristaux jaune verdâtre pâle noircissant comme le bromure et renfermant très peu d'iodure.

$PbCl^2-PbI^2$. — Cristaux mélangés de deux sels, de couleur jaune verdâtre et de forme prismatique. Une lamelle hexagonale d'iodure placée sous le microscope dans une solution saturée de chlorure se transforme progressivement en prismes allongés.

$PbCl^2$ ou $PbBr^2$ avec $Pb(CAzS)^2$ donnent un composé défini qui doit correspondre au composé semblable du mercure $HgCl(CAzS)$.

$PbI^2-Pb(CAzS)^2$ n'ont semblé donner aucune combinaison définie, mais seulement des cristaux des deux sels simples.

LE CHATELIER.

Emploi du peroxyde de sodium dans l'analyse; C. GLASER (*Chem. News*, t. 76). — L'auteur passe en revue et discute les divers emplois du peroxyde de sodium dans l'analyse chimique. Il le recommande particulièrement pour le dosage du soufre dans les sulfures métalliques et les charbons. Dans ce dernier cas, on évite facilement les projections et explosions en recouvrant le charbon de 4 fois son poids de Na^2CO^3 , chauffant à demi-fusion et ajoutant par petites parties le peroxyde de sodium. La combustion dure de 5 à 10 minutes.

LE CHATELIER.

Comparaison des différents procédés pour le dosage rapide de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone ; L. M. DENIGER et C. C. EDGARD (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 859-870; 11.97). — Comparaison des appareils Honigmann, Bunte, Orsat, Elliot et Hempel, qui aurait donné, au moins pour le dosage de CO, l'avantage à l'appareil Hempel. En réalité, ces expériences ont seulement confirmé ce fait connu que l'on ne peut absorber complètement CO qu'en employant pour le dernier lavage une solution de CaO n'ayant pas encore servi.

LE CHATELIER.

Dosage électrolytique du cadmium ; D. L. WALLACE et E. F. SMITH (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 870-873; 11.97). — Comparaison des différents procédés de dosage électrolytique du cadmium conduisant à la possibilité d'employer le sulfate ou l'acétate, mais donnant la préférence à l'emploi du cyanure double.

LE CHATELIER.

Sur les méthodes analytiques pour la détermination du cuivre ; L. SOSTEGNI (*Staz. sperim. agric. ital.*, t. 30, p. 656). — On dissout 1 gr. de SO_4Cu dans 25 cc. H_2O , ajoute quelques gouttes de AzO_3H , porte à l'ébullition, puis neutralise avec NaOH ; on ajoute alors du sel de Seignette et précipite Cu_2O par l'ébullition avec une sol. de sucre. — S'il y a des traces de Fe, elles sont à l'état de comb. ferriques et ne sont pas précipitées. — L'auteur a encore essayé de titrer le Cu au moyen de Na_2S , les résultats n'ayant pas été concluants à cause de l'oxydation du sulfure en sulfate de Cu, l'auteur opère dans une atmosphère de H_2S et décrit un appareil approprié (Voir dessin dans mémoire original).

G. F. JAUBERT.

Modification au procédé de dosage volumétrique du cuivre par le cyanure de potassium ; H. BREARLEY (*Chem. News*, t. 76, p. 189-191; 15.10.97). — Comme conclusions d'essais comparatifs sur les diverses méthodes de titrage du cuivre au cyanure, l'auteur recommande de prendre le cuivre en solution chlorhydrique suffisamment acide et de traiter par un excès de Na_2CO_3 qui donne une solution bleue foncée. On ajoute alors une solution titrée de CAzK jusqu'à décoloration, puis ensuite une petite quantité de KI et, enfin, une solution titrée de AzO_3Ag jusqu'à apparition d'un précipité permanent de AgI. La différence, outre les quantités de CAzK et de AzO_3Ag , donne le titre en cuivre.

LE CHATELIER.

Dosage du cuivre en présence d'autres éléments; H. BREARLEY (*Chem. News*, t. 76, p. 291-293 et 303-304; 17 et 24.12.97). — Etude sur la modification proposée antérieurement par l'auteur au procédé de dosage volumétrique du cuivre par le KCy. Cette modification consiste à employer un léger excès de cyanure et à revenir par AzO^3Ag en présence d'une petite quantité d'HI. La présence de Zn, Mn, Ni rend difficile l'emploi de cette méthode, les sels de Hg s'opposent complètement à son emploi.

LE CHATELIER.

Dosage volumétrique du cuivre; W. E. GARRIGUES; (*Am. Chem. Soc.*, t. 19, p. 000; 12.97). — Le cuivre est précipité à l'état de sulfocyanure par le procédé de Rivot. Le précipité filtré et lavé est décomposé par un léger excès d'une solution titrée de NaOH. Le mélange est jeté sur un filtre sec et l'on recueille un volume de liquide égal à la moitié du volume total. L'excès de soude est titré en employant comme indicateur le méthyl orange.

LE CHATELIER.

Détermination du soufre dans le gaz d'éclairage; Antonio LONZI (*Gazz. chim. Ital.*, t. 28, I, p. 1; 16.2.98). — L'auteur emploie la méthode de Drehschmidt, mais simplifie son appareil de la façon suivante: le gaz, après avoir passé dans un compteur, se rend dans un tube (analogue à un brûleur de Bunsen) où il est comburé. Ce tube est un simple tube de verre (a) de 6-6^{mm},5 de diamètre intérieur dans lequel on a pratiqué, à 100 ou 110 mm. de son extrémité, une ouverture circulaire de 6-6^{mm},5 de diamètre. Dans cette ouverture on fixe, au moyen d'un bouchon de liège, un tube plus mince (b), étiré à son extrémité (0,8-1 mm.) qui sert de canal d'amenée au gaz à étudier et qui entre dans (a) de 1 à 2 cm. Le brûleur, au moyen d'un bouchon de liège, est fixé dans un tube (c) de 18 mm. de diamètre intérieur, lequel porte à sa base un tube sondé (d) de 7 mm. qui sert de canal d'amenée pour l'air nécessaire à la combustion. — Le brûleur ainsi constitué est mis en communication avec deux tubes laveurs dans lesquels les produits de la combustion, aspirés par une trompe à eau, sont absorbés. Les solutions absorbantes sont CO^3K^2 , NaOBr et KMnO^4 . On fait passer 100-150 litres de gaz dans l'espace de 10 heures et l'on dose ensuite le S. sous forme de H^2SO^4 .

G. F. JAUBERT.

Le plâtre de Paris dans l'analyse au chalumeau; W. W. ANDREWS (*Chem. News*, t. 77, p. 15-16; 14.1.98). — L'addition d'acide borique au plâtre pour préparer des petits supports leur

donne une telle résistance qu'ils peuvent être substitués non seulement au charbon, mais aussi aux fils de platine et aux coupelles de cendres d'os. Ils résistent aux divers fondants, borax, phosphates. Au lieu d'observer la perle colorée au fil de platine, on peut, avec avantage, produire une couverte vitreuse colorée sur cette matière blanche. Des phénomènes d'oxydation et de réduction; les précipitations s'observent très facilement, et surtout les changements de colorations dus aux variations de température en raison de la lenteur du refroidissement.

LE CHATELIER.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur un nitroso-octane; O. PILOTY et O. RUFF (*D. ch. G.*, t. 34, p. 457-459: 14.3.98). — Les auteurs ont préparé le *tétraméthyl-1.1.4.4.nitroso-1-butane* $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{AzO}).\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ en réduisant par l'amalgame d'Al. une solution étherée du dérivé nitré correspondant. On agite ensuite la liqueur filtrée avec SO_2H_2 dilué, et on oxyde le produit au moyen de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$. Le produit est ensuite entraîné par un courant de vapeur. — Le nitrosooctane cristallise en paillettes blanches qui fondent à 54° en un liquide bleuâtre. Il est volatil sans décomposition et se dissout facilement dans les liquides organiques, mais non dans les acides ou les alcalis.

P. FREUNDLER.

Action de la potasse caustique sur l'épichlorhydrine en présence d'alcool; V. ZUNINO (*Rendiconti dei Lincei*, t. 2, p. 348; 5.12.97). — Si l'on fait réagir de l'épichlorhydrine sur une sol. à 10 0/0 de KOH dans l'alcool, il se forme l'éther dialcoylé correspondant de la glycérine. — L'auteur a préparé par cette méthode l'éther diéthylique de la glycérine, Eb. $190-191^\circ$; $D_{21} = 0.920$, dont le poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique; l'éther glycériediméthylique, Eb. 169° , $D_{21} = 0.915$; l'éther glycériedipropylique, Eb. $215-217^\circ$; l'éther glycériediéthylique de Reichner, Eb. $225-227^\circ$, $D_{21} = 0.991$, et enfin l'éther glycérinediisomylique de Reboul, Eb. $269-270^\circ$, $D_{21} = 0.912$.

G. F. JAUBERT.

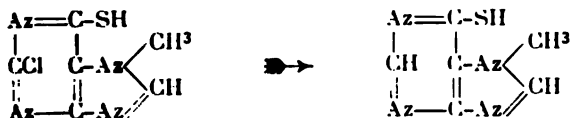
Sur les composés polyaspartiques; Ugo SCHIFF (*Gazz. chim. ital.*, t. 22, I, p. 49; 16.2.98). — En chauffant l'ac. aspartique bien sec à 200° pendant 20 heures, l'auteur a obtenu deux anhydrides : le tétraspartique $C^{16}H^{22}Az^4O^{12}$ et l'ac. octaspartique $C^{32}H^{42}Az^8O^{28}$. L'auteur a étudié certains sels, ainsi que l'*octoaspartophénylhydrazide* $C^{21}H^{28}Az^4O^7 + 8(C^6H^5-AzH-AzH^2)$, l'anilide, etc. — L'auteur expose ensuite dans des considérations théoriques concernant la formule de ces ac. polyaspartiques.

G. F. JAUBERT.

Sur la réaction du biuret; Ugo SCHIFF (*Gazz. chim. ital.*, t. 23, I, p. 18; 16.2.93). — L'auteur indique d'abord un nouveau procédé pour préparer le biuret, qui consiste à chauffer fortement le chlorhydrate d'urée. On obtient ainsi un rendement de 45 0/0 puis il étudie différents sels métalliques du biuret. Au sel potassique, il attribue la formule $KAz \begin{matrix} \diagup CO-AzH^2 \\ \diagdown CO-AzH^2 \end{matrix} + H^2O$, puis il décrit la préparation et les propriétés des sels de Na, Hg, Cu, Ni, etc., et fait ensuite une comparaison entre les dérivés du biuret et de la melonamide au point de vue de la réaction biurétique (action du biuret sur un sel cupro-potassique).

G. F. JAUBERT.

Sur les thiopurines; Emile FISCHER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 431-436; 14.3.98). — Les thiopurines ont été préparées d'une façon analogue aux oxypurines correspondantes, en faisant agir le sulfhydrate de K sur les chloropurines. — Ainsi la *méthyl-7-thio-6-chloro-2-purine*, s'obt. en dissolvant à froid la *méthyl-7-dichloro-2.6-purine* dans une solution aqueuse de KHS normale. — Dès que le dégagement de H^2S a cessé, on sursature par HCl et on lave à H^2O . La méthylthiochloropurine cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes peu solubles dans la plupart des dissolvants sauf les alcalis dilués. Elle se décompose vers 250°, et forme des sels de K, AzH^4 , Ba, etc., bien cristallisés et solubles dans H^2O . Ceux de Ag et de Cu sont amorphes. — AzO^3H et les hypobromites oxydent facilement ce composé. HCl concentré à chaud le transforme en un mélange de méthylxythiopurine et de méthylidioxypurine. — HI et PHI^3 le réduisent en donnant de la *méthylthiopurine*



Masse cristalline renfermant 1 mol. H^2O , F. à 310-311°, peu so-

luble dans H^2O , soluble dans les alcalis en formant des sels (sels de Ba en aiguilles, sel d'Ag précipité jaune noircissant à la lumière). — La méthylthiopurine ne donne pas la réaction de la murexide. AzO^3H l'oxyde en donnant des produits cristallisés. — Le *dérivé méthylque*, préparé au moyen de l'iodure de méthyle et de KOH, cristallise en aiguilles F. à 212° , solubles dans HCl dilué, peu soluble dans H^2O et les alcalis. Il donne un chloraurate et un chloroplatinate cristallisés. AzO^3H dilué ne l'attaque pas. — Si l'on chauffe la méthylthiopurine avec AzO^3H ($D = 1.16$), on obtient la méthyloxyurine correspondante. — L'action de l'éthylate de sodium à 100° sur la méthyl-7-chloro-2-thio-6-purine donne naissance à la *méthyl-7-éthoxy-2-thio-6-purine*, aiguilles incolores, F. à 230° avec décomposition, peu solubles dans H^2O , le benzène et l'acétone, solubles dans l'acide acétique et l'alcool bouillant. — Les sels de Na, Ba, AzH^4 sont cristallisés. Celui d'Ag est amorphe. — Le *dérivé précédent* se dissout dans HCl ($D = 1.19$) à chaud, en se transformant en *méthyl-7-oxy-2-thio-6-purine* $C^8H^6Az^4OS + H^2O$; aiguilles F. à 343° avec décomposition, peu solubles dans H^2O . Les sels alcalins sont cristallisés. La méthyloxythiopurine présente la réaction de la murexide. — La *méthyl-7-dithiopurine-2.6* s'obtient en chauffant la méthyl-7-dichloro-2.6-purine avec KHS à 100° ; poudre cristalline qui se décompose sans fondre vers 360° . Les sels de Na, K, Ba, sont cristallisés en prismes solubles dans H^2O ; celui d'Ag est un précipité qui noircit à chaud. — L'action de KHS sur la méthyl-7-trichloropurine, à froid, donne naissance à un mélange de *méthyldichlorothiopurine* et de *méthylchlorodithiopurine* qu'il est impossible de séparer. — La réduction du produit brut par HI et PH^4I , fournit principalement de la méthyl-7-thio-6-purine assez soluble dans H^2O et un composé isomérique moins soluble, qui cristallise en paillettes F. à 248° ; ce dernier est peu soluble dans H^2O , plus soluble dans les alcalis et HCl dilués et formant des sels cristallisés. — La *méthyl-7-trithiopurine* a été obtenue en chauffant la méthyltrichloropurine correspondante avec KHS à 100° ; aiguilles jaunâtres peu solubles dans la plupart des dissolvants qui se décomposent vers 320° sans fondre. — Les sels d' AzH^4 , de K et de Na sont solubles dans H^2O . — De même, la *trithiopurine* résulte de l'action d'un excès de KHS sur la trichloropurine à 100° ; masse cristalline jaunâtre qui se décompose à haute température, soluble dans les alcalis en formant des sels cristallisés. — La bromoxanthine fournit dans les mêmes conditions une *dioxy-2.6-thio-8-purine* $C^8H^4Az^4SO^2 + H^2O$, sous la forme d'une poudre lourde non fusible sans décomposition, peu soluble

dans H^2O , soluble dans les alcalis. Les sels neutres sont bien cristallisés et se transforment en sels acides lorsqu'on sature leur solution de CO^2 .

P. FREUNDLER.

Deux nouveaux dérivés du gaïacol; S. di BOSCOGRANDE (*Rendiconti dei Lincei*, t. 2, p. 306; 7.11.97). — Si l'on chauffe des quantités équimoléculaires de gaïacol et d'ac. picrique en sol.

alcoolique, il se dépose par le refroidissement le picrate de gaïacol

$C^6H^3 \begin{smallmatrix} OH \\ OCH^3 \end{smallmatrix}$, $C^6H^2(AzO^2)^3OH$, aiguilles orangées crist. dans H^2O

bouillante, F. 80° . — Les crist. se décomposent à la lumière en donnant du gaïacol et de l'ac. picrique. — Le chlorure de benzyle réagit à l'ébullition sur le gaïacol en présence de rognures de Zn.

— Il y a élimination de HCl et formation de benzylgaïacol

$C^6H^3 \begin{smallmatrix} OH \\ OCH^3 \\ CH^2-C^6H^5 \end{smallmatrix}$. C'est une huile jaunâtre fluorescente distillant

à $269-270^\circ$ sous 436 mm. — $D_{13} = 1.138$. — Elle n'est pas volatile avec les vapeurs d'eau.

G. F. JAUBERT.

Action des éthers des acides β -cétoniques sur la p.-phénétidine; Ernesto FOGGINO (*Annali Chim. Farm.*, t. 26, p. 535; 12.97).

— L'éther de l'ac. benzoylacétique réagit avec la p.-phénétidine à $120-130^\circ$, il y a formation d'alcool et de benzoylacétylphénétidine

$C^2H^5-O-C^6H^4-AzH-CO-CH^2-CO.C^6H^5$, crist. dans l'alcool en aiguilles blanches F. à $139-140^\circ$, insolubles dans H^2O .

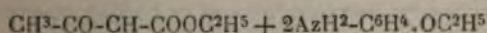
— La p.-phénétidine, chauffée à $140-150^\circ$ avec l'éther acétylacétique, donne de l'alcool, de l'acétone et de la p.-phénétoldicarbamide

$CO \begin{smallmatrix} AzH-C^6H^4-OC^2H^5 \\ AzH-C^6H^4-OC^2H^5 \end{smallmatrix}$. On obtient cette même carbamide

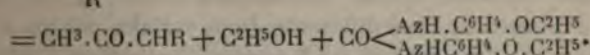
en chauffant la phénétidine avec l'éther méthylacétylacétique, l'éther diéthylacétylacétique, l'éther benzylacétylacétique, l'éther acétylsuccinique.

— On obtient encore le même produit en chauffant la phénétidine avec l'amide de l'ac. benzylacétylacétique.

Les réactions précédentes se résument à l'équation :

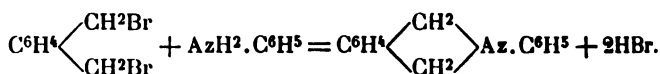


|
R

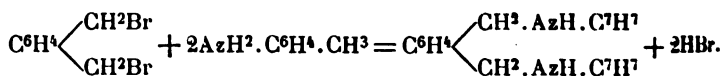


G. F. JAUBERT.

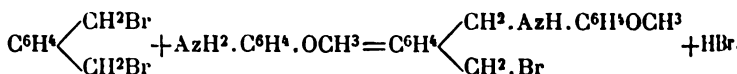
Sur l'action du bromure d'o-xylylène sur le amines primaires secondaires et tertiaires ; M. SCHOLTZ (*D. ch. G.*, t. 31, p. 414-431 ; 14.3.98). — Les amines primaires aromatiques réagissent sur le bromure d'o-xylylène de 3 façons différentes suivant qu'elles sont ou non substituées en position 1.2. Ainsi, avec l'aniline, la benzylamine, les m. et p.-toluidines, la pseudocumidine, 1.3.4.6, on obtient des dérivés de l'iso-indol suivant l'équation :



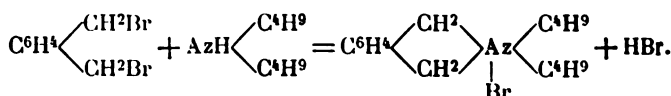
Avec l'o.-toluidine, la m.-xylidine 1.3.4, etc., la chaîne ne se ferme pas, mais les 2 atomes de Br sont remplacés par 2 restes d'amines :



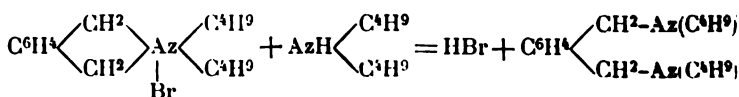
Enfin, dans le cas de l'o.-anisidine, de l' α -naphtylamine et on obtient un dérivé monosubstitué :



Dans le cas d'une amine secondaire, il se forme d'abord un bromure d'ammonium quaternaire :

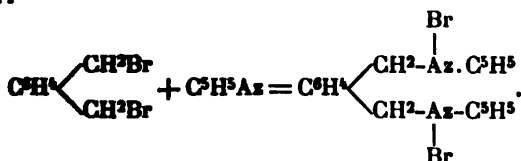


Si l'on chauffe ensuite ce bromure en vase clos avec un excès de base, on le transforme en un dérivé tétrasubstitué :

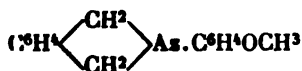


On peut d'ailleurs obtenir des dérivés mixtes si l'on emploie dans la 2^e phase une base différente. Dans certains cas les 2 phases de la réaction se confondent en 1 seule et l'on obtient directement le dérivé tétrasubstitué.

Avec les bases tertiaires, la réaction s'effectue toujours suivant l'équation :

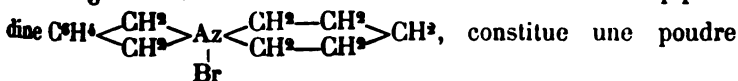


Ces réactions s'effectuent généralement en solution chloroformique. — Le *phényldihydro-isoindol* $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^2 \end{array} \text{Az.C}^6\text{H}^5$, se présente sous la forme de paillettes incolores f. à 165°, solubles dans l'alcool et HCl concentré, insolubles dans H₂O. — La *xylylène- α -toluidine* $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{CH}^2\text{—AzH.C}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^2\text{—AzH.C}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \end{array}$, cristallise en paillettes blanches f. à 148°, peu solubles dans l'alcool et HCl froid. — Le *n-tolyldihydro-isoindol* fond à 115°; aiguilles solubles dans l'alcool et l'acétone. Le dérivé *para* cristallise en paillettes soyeuses f. à 165°. — La *xylylène-dixylidine* fond à 106°; et la *xylylène-dipseudo-amidine* cristallise en paillettes incolores, solubles dans l'alcool et le chloroforme. — L'*anisylidihydro-isoindol*



est presque insoluble dans l'alcool; paillettes f. à 214°. — Avec l'*o-anisidine*, on obtient le composé $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{CH}^2\text{Br} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^2\text{AzH.C}^6\text{H}^4\text{OCH}^3 \end{array}$ sous forme de prismes solubles dans le chloroforme. — La combinaison analogue dérivée de l' α -naphtylamine constitue une poudre cristalline blanche f. à 240°. — La réaction du bromure d'*o*-xylylène sur la benzylamine est très violente et donne naissance au *benzylidihydro-isoindol* $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^2 \end{array} \text{Az.CH}^2\text{C}^6\text{H}^5$ aiguilles f. à 198°. — Les

dérivés des amines secondaires se préparent de la même façon, on les sépare des bromhydrates d'amines en reprenant le produit brut par H₂O, et ajoutant de la potasse. Le bromure se précipite sous la forme d'une huile qui finit par se solidifier. On fait cristalliser dans un mélange d'éther et de chloroforme. — Le dérivé de la pipéridine



cristalline blanche f. à 234°. Les alcalis bouillants ne l'attaquent pas. L'oxyde d'Ag humide met en liberté une base siupeuse extrême-

mement caustique, dont le *chloroplatinate* $(C^{13}H^{18}AzCl)_2PtCl_4$ cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau et se décompose à 230° . — Le *chloraure* est en aiguilles f. à 130° , solubles dans l'eau bouillante. — Le *perbromure* est liquide. — Le *periodure* $C^{13}H^{18}AzI_5$, cristallise en prismes noirâtres solubles dans l'alcool et dans l'acétone. — Le dérivé de la *diisobutylamine* $C^6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{Az}(C^4H_9)_2$ cristallise en tables incolores f. à 273° , très

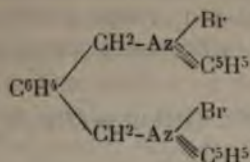
solubles dans l'eau et les dissolvants organiques à l'exception de l'éther. Le *perbromure* et le *periodure* sont huileux. Le *chloraure* f. à 129° , et le *chloroplatinate* cristallise en tables f. à 208° . — Le dérivé de la *diéthylamine* est sirupeux. Son *chloraure* f. à 124° , et son *chloroplatinate* à 225° ; aiguilles solubles dans H_2O bouillante. — Le *xylylène dipipéridyle*, $C^6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \text{AzC}^3H^{10} \\ \text{CH}_2 \text{AzC}^3H^{10} \end{smallmatrix}$ s'obtient en chauffant le dérivé mono-substitué avec de la pipéridine et H_2O à 200° en vase clos. Il constitue un liquide basique qui distille sans décomposition à $190-195^\circ$ sous 20 mm.; le *chloroplatinate*, $C^{18}H^{28}Az_2 \cdot 2HCl, PtCl_4$, cristallise en prismes microscopiques insolubles dans H_2O , qui fondent en se décomposant vers 240° et le *chloraure* en aiguilles jaunes f. à 204° . — En chauffant le *xylylène dipipéridyle* avec de l'iodure de méthyle, on obtient un *iodométhylate* $C^{18}H^{28}Az_2(CH_3I)_2$, en aiguilles f. à 234° solubles dans H_2O . — La *xylylène bis-diéthylamine*, obtenue d'une façon analogue, bout à $170-175^\circ$ sous 20 mm, la *xylylène bis-diisobutylamine* est insol. dans H_2O , elle bout à 200° sous 20 mm. et cristallise en paillettes nacrées, f. à 56° , solubles dans l'alcool et l'éther.

— La *xylylène-pipéridyl-diéthylamine* $C^6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \text{Az} - C^3H^{10} \\ \text{CH}_2 \text{Az}(C^2H_5)_2 \end{smallmatrix}$ bout à $175-180^\circ$ sous 20 mm. — L'*iodométhylate* $C^{17}H^{28}Az_2(CH_3I)_2$, f. à 216° . — Le *chloroplatinate* se décompose sans fondre à 200° , il est soluble dans H_2O et insoluble dans l'alcool. — La *xylylène pipéridyldiisobutylamine* dist. à $196-198^\circ$ sous 20 mm. La *xylylène*

di-méthylphénylamine $C^6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \text{Az} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}^6H_5 \end{smallmatrix} \\ \text{CH}_2 \text{Az} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}^6H_5 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$ obtenue directe-

ment en mélangeant des solutions chloroformiques de méthylaniline et de bromure d'o.-xylylène, se présente sous la forme de paillettes brillantes f. à 110° , solubles dans l'alcool et HCl , insolubles dans l'eau. — La *xylylène bis-diphénylamine*, préparée de même, mais à chaud, est soluble dans les dissolvants organiques

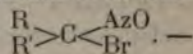
et insoluble dans H_2O . Elle fond à 179° . — Avec la pyridine, on obtient le composé



qui cristallise en cubes f. à 134° , solubles dans l'eau. — Le *per-bromure* $\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{Az}^2\text{Br}^2.\text{Br}^4$ fond à 141° ; prismes orangés peu stables. — La base libre est instable et se transforme en produits rougeâtres. Le *chloroplatinate* se présente sous la forme de prismes orangés f. à 246° , et le *chloraure* en prismes f. à 240° , solubles dans l'eau.

P. FREUNDLER.

Sur quelques dérivés nitrosés aromatiques; Oscar PILOTY (*D. ch. G.*, t. 31, p. 452-457; 14.3.98). — En faisant agir Br sur les cétoïmes, l'auteur a pu isoler un produit immédiat de la réaction, qui constituerait un dérivé bromo-nitrosé

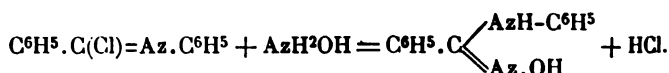


L'existence de ce dernier peut aider à déterminer la constitution des pseudo-nitrols que V. Meyer considère comme des dérivés nitrosés vrais. Le bromo-nitrosopropane possède en effet des propriétés tout à fait analogues à celles de pseudonitrols. — Le *bromonitrosopropane* $(\text{CH}_3)_2.\text{CBr}.\text{AzO}$ s'obtient en ajoutant peu à peu 100 gr. de brome dans une solution aqueuse d'acétoïme (50 gr.) additionnée de pyridine (60 gr.). Il se précipite peu à peu sous la forme d'une huile bleu-foncé qu'on lave à l'eau et qu'on distille dans le vide. C'est un liquide mobile, doué d'une odeur piquante, qui se solidifie dans un mélange réfrigérant et qui bout à $12^\circ,5$ sous 26 mm., à 29° sous 74 mm., à $41^\circ,5$ sous 161 mm. et à 83° sous la pression normale en se décomposant. Il est soluble dans les dissolvants organiques et insoluble dans H_2O . Il se décompose peu à peu en acétoïme et en produits huileux qui n'ont pas été étudiés.

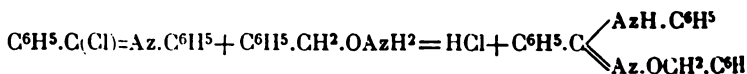
L'auteur a constaté que les solutions de certains dérivés nitrosés dans le benzène et l'acide acétique se décolorent à froid; si l'on détermine le point de congélation de ces solutions, on trouve d'abord un poids moléculaire double; si l'on chauffe, la teinte bleue reparait et le poids moléculaire redevient normal.

P. FREUNDLER.

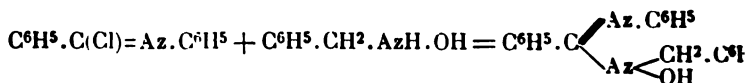
Sur l'action des hydroxylamines sur les imides chlorées et sur les anilidoximes; H. LEY (*D. ch. G.*, t. 34, p. 240-246; 28.2.98). — L'hydroxylamine réagit sur les imides chlorées en donnant naissance aux *anilidoximes* correspondantes :



La réaction s'effectue en solution éthéro-alcoolique en présence d'un excès d'hydroxylamine et à froid. Les rendements sont presque quantitatifs. — Les auteurs ont préparé ainsi la *benzénylanilidoxime* f. à 138°, qui donne une coloration bleue avec FeCl^3 et qui se combine au chlorure de benzyle en présence d'éthylate de sodium pour donner l'éther oxyde $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{AzHC}^6\text{H}^5 \\ \searrow \text{Az}.\text{OCH}^2\text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$; celui-ci cristallise en aiguilles soyeuses blanches, f. à 76-77°, solubles dans les dissolvants organiques, insolubles dans H^2O . — La *benzényl-o-toluidoxime*, préparée au moyen de l'imide chlorée $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}(\text{Cl})=\text{Az}(\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^3)$, (Eb = 173° sous 10 mm.), fond à 142°. — La *benzényl-p-chloranilidoxime* se présente sous la forme de paillettes blanches f. à 183°; dont la solution alcoolique est colorée en bleu par FeCl^3 . L'imide chlorée $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}(\text{Cl})=\text{AzC}^6\text{H}^4\text{Cl}$, cristallise en longues aiguilles f. à 68°. — La *benzényl-o-nitranilidoxime* f. à 187° en se décomposant; paillettes solubles dans l'acétone, peu solubles dans la ligroïne, qui sont décomposées par KOH bouillante. L'imide chlorée $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}(\text{Cl})=\text{Az}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzO}^2$ se présente sous la forme d'aiguilles jaunes, f. à 68°, qui sont décomposés par l'alcool. — Les *hydroxylamines- α -substituées* réagissent sur les imides chlorées d'une façon analogue, en donnant naissance aux anilidoximes substituées correspondantes :

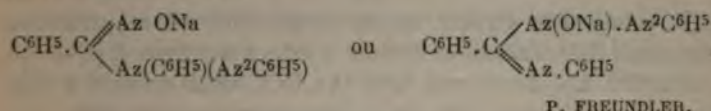


Avec les hydroxylamines β substituées (à l'exception de la phénylhydroxylamine), on obtient les dérivés des *oxamidines* ainsi que des produits huileux dont la nature n'a pas encore été déterminée

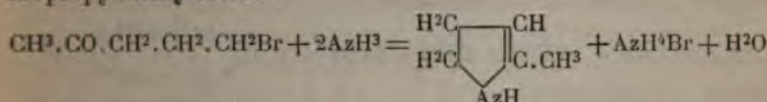


La réaction s'effectue à froid en présence d'éther. — La *benzénybenzyloxyaminophénylimidine* cristallise en aiguilles blanches f.

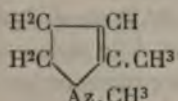
148°, solubles dans les dissolvants organiques, sauf la ligroïne. Sa solution alcoolique est colorée en bleu foncé par FeCl_3 . Elle donne un *dérivé cuivrique* $(\text{C}^{20}\text{H}^{17}\text{Az}^2\text{O})^2\text{Cu}$, qui cristallise en paillettes bronzées, peu solubles dans l'alcool. — Le chlorure de diazobenzène réagit sur une solution alcaline de benzénylanilidoxime en donnant naissance à un précipité jaune qui répond à la formule $\text{C}^{19}\text{H}^{15}\text{Az}^4\text{ONa}$; aiguilles jaunes, fusibles avec décomposition vers 155-160°. — Les acides décomposent ce sel en régénérant l'anilidoxime et le diazobenzène. L'auteur lui attribue l'une des deux constitutions suivantes :



Sur l' α -méthylpyrroline, la N.-méthyl- α -méthylpyrroline et la N.-méthyl- α -méthylpyrrolidine; R. HIELSCHER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 277-280; 28.2.98). — L' α -méthylpyrroline a été obtenue en faisant agir l'ammoniaque alcoolique à 10 0/0 (52 gr.) sur la bromopropylméthylcétone :

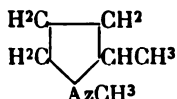


On traite le produit par la potasse, on entraîne la base par un courant de vapeur et l'on sèche sur CO^3K^2 . — L' α -méthylpyrroline constitue un liquide mobile, douée d'une odeur pyridique. Elle bout à 50-51° sous 110 mm., et à 95-97° en se décomposant partiellement sous la pression normale. $D_{22} = 0,8997$. Cette base est soluble dans H^2O et les dissolvants organiques. — Le *chlorhydrate* est déliquescent; le *chloraurate* $\text{C}^5\text{H}^9\text{Az}.\text{HCl}.\text{AuCl}^3$ cristallise en longues aiguilles jaunes f. à 108°, solubles dans l'alcool et H^2O bouillante. Le *chloroplatinate* f. à 142° en brunissant; prismes très solubles dans H^2O , peu solubles dans l'alcool. Le chloromercurate est incristallisable. — La N.-méthyl- α -méthylpyrroline



a été obtenue d'une façon analogue au moyen de la méthylamine. Elle bout à 54° sous 96 mm. et se combine à l'iodure de méthyle à chaud. Liquide réfringent, peu soluble dans H^2O , soluble dans

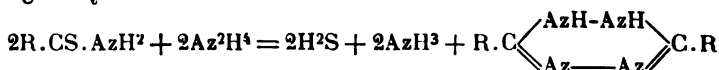
l'alcool et dans l'éther. $D_{22} = 0,9333$. Le chlorhydrate est déliquescent. Le *chloraure* f. à 159° et le *chloroplatinate*, f. à 173° , avec décomposition, cristallisent en aiguilles ou en prismes solubles dans l'alcool et dans l'eau. — La réduction de la N-méthyl- α -méthylpyrroline, au moyen de Sn et de HCl, fournit la N-méthyl- α -méthylpyrrolidine



sous la forme d'un liquide mobile doué d'une odeur pyridique, soluble dans H^2O , l'alcool et l'éther. Cette base bout à $87-88^{\circ},5$. $D_{20} = 0,8299$. Le *chloraure* $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{Az} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}^3$ cristallise dans l'éther en petits prismes fus. avec décomposition vers 180° .

P. FREUNDLER.

Sur un nouveau procédé de préparation des dérivés tétraziques; A. JUNGHAIN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 312-313; 28.2.98). — L'auteur a préparé un certain nombre de tétrazines en faisant réagir l'hydrazine sur les thio-amides :

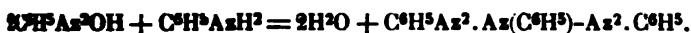


La diphenyldihydrotétrazine s'obtient, par exemple, en chauffant au réfrigérant ascendant pendant 1 h., un mélange de thiobenzamide (2 gr.), d'hydrazine en solution aqueuse à 6 0/0 ($3^{\circ},5$) et d'alcool à 95 0/0 (12 cc.). La dibenzylidihydrotétrazine a été obtenue d'une façon analogue.

P. FREUNDLER.

Sur l'hydrate de diazonium en solution aqueuse; A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. 31, p. 340-349; 14.3.98). — L'auteur considère le radical diazonium $\text{R} \cdot \text{Az}^2-$ comme un métal alcalin et il en conclut que l'hydrate $\text{R} \cdot \text{Az}^2\text{OH}$ doit avoir les propriétés de la potasse, ou mieux, de $\text{AzH}^4 \cdot \text{OH}$. Il prépare des solutions aqueuses de cet hydrate en traitant par Ag^2O humide ($0^{\circ},8$) une solution de chlorure de diazobenzène ($0^{\circ},7$) dans de l'eau glacée. La liqueur filtrée est fortement alcaline. Elle se laisse copuler immédiatement avec le β -naphthol et peut être titrée en présence de méthylorange. — La même solution peut être préparée en décomposant exactement le sulfate de diazobenzène par la baryte. Elle est peu stable et se décompose rapidement à la température ordinaire en abandonnant des résines brunâtres. Le noir animal et la poudre de Cu

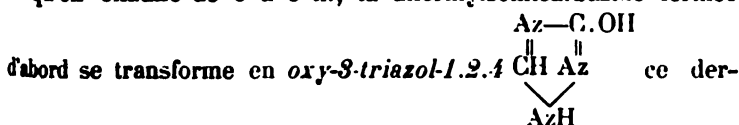
décomposent rapidement l'hydrate de diazonium en phénol et en azote. Le chlorure mercurique et l'azotate d'argent donnent des précipités blancs qui brunissent à l'air. Les sels de Ni et de Co sont décolorés, ceux de Fe sont réduits. — Les solutions aqueuses d'hydrate de diazobenzène réagissent spontanément avec AzH^3 et l'anilide en donnant naissance respectivement au bis-diazo-amidobenzène et à la bis-diazobenzène anilide :



La poudre de Zn les réduit à froid, de même que SO^2 , en donnant presque quantitativement de la phénylhydrazine. — L'auteur a préparé, par des procédés analogues, des solutions aqueuses d'hydrate de diazopseudocumène, de β -diazonaphtalène, etc.; celles-ci sont encore moins stables.

P. FREUNDLER.

Sur l'oxy-3-triazol-1.2.4 et sur quelques semicarbazides; O. WIDMAN et Astrid CLEVE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 378-382; 14.1.08). — En chauffant l'acétone semicarbazone avec un excès d'acide formique concentré ($d=1,23$), on obtient la *diformylsemicarbazide* $(CHO)^2Az.AzH.CO.AzH^3$, sous la forme de prismes f. à 158° , solubles dans l'alcool et dans l'eau, insolubles dans l'éther. Les solutions aqueuses précipitent la liqueur de Fehling en vert sans la réduire. — Si l'on emploie une petite quantité d'acide formique, et qu'on chauffe de 6 à 8 h., la diformylsemicarbazide formée

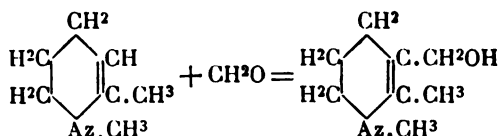


nier se présente sous la forme de tables f. à 234° , solubles dans l'eau, l'alcool, les alcalis et l'acide chlorhydrique, insolubles dans l'éther. — Il est doué de propriétés acides et précipite les sels d'Ag et de Cu, respectivement en blanc et en bleu. — Le sel d'Ag $CHAz^2OAg^2$ détone faiblement vers 150° et se dissout dans AzH^3 . — Le sel basique de Cu $(C^6H^5Az^2O)^2Cu^2O, H^2O$, s'obtient sous la forme d'un précipité gélatineux insoluble dans l'alcool et dans l'eau, lorsqu'on mélange des solutions aqueuses d'oxytriazol et d'acétate de cuivre. — L'anhydride acétique bouillant transforme l'oxytriazol en un dérivé diacétylé, $C^6H^7Az^2O^2$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles f. à 137° , solubles dans H^2O . — L'acétylsemicarbazide $CH^3.CO.AzH.AzHCOAzH^3$, s'obtient en chauffant au bain-marie la semicarbazide avec de l'anhydride acétique; elle se présente sous la forme de paillettes f. à 165° , solubles dans

l'alcool et dans l'eau, insolubles dans l'éther. — *L'isobutyrylsemicarbazide* fond à 163°; prismes solubles dans l'alcool et dans l'eau. — La *benzoylsemicarbazide* $C^6H^5.CO.AzH.AzH.CO.AzH^3$ cristallise en tables rhombiques, f. à 225°, peu solubles dans H^2O . Elle n'est pas attaquée par l'eau bouillante. Les 3 derniers composés n'ont pas pu être transformés en triazols.

P. FREUNDLER.

Sur quelques isomères dans la série de la pipéridine; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 31, p. 286-290; 28.2.98). — L'auteur discute la constitution d'une base obtenue par M. Lipp en faisant agir l'aldéhyde formique sur l' α -pipécoline (*Ann. Chem.*, t. 289, p. 174). D'après l'auteur, la réaction s'effectuerait de la façon suivante :



P. FREUNDLER.

Sur l' α -éthylpipéridine et sur son dérivé méthylé; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 31, p. 290-291; 28.2.98). — L' α -éthylpipéridine peut être débarrassée de l'isomère γ par l'intermédiaire du sel de mercure qu'on purifie par des cristallisations jusqu'à ce qu'il fonde à 105°. — La base pure bout à 150° et l' α -éthylpipéridine à 141-143°. $D_0 = 0,8666$. — Le *chlorhydrate* cristallise dans l'alcool en prismes blancs, fus. à 181°. Le *chloroplatinate* f. à 189° et se décompose à 191°. Le *chloraure* se présente sous la forme de prismes jaunes, anhydres, f. à 130°, solubles dans H^2O . — La *méthyl- α -éthylpipéridine* obtenue par méthylation de la base précédente, au moyen du méthylsulfate de K, bout à 150-151°,5; $d_0 = 0,8515$. Le *chlorhydrate* cristallise en aiguilles déliquescentes. Le *chloraure* est en petits prismes clinorhombiques f. à 123°; le *chloromercurate* cristallise en rhomboèdres peu solubles dans H^2O .

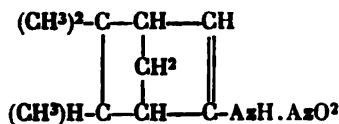
P. FREUNDLER.

Sur la N.-méthylpipécoline; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 31, p. 291-293; 28.2.98). — En méthylant la N.-pipécoline au moyen du méthylsulfate de K, l'auteur a obtenu une base identique à celle qui a été obtenue par M. Lipp en faisant réagir la méthylamine sur la bromobutylméthylcétone et en traitant le produit de la réaction par l'aldéhyde formique. — M. Ladenburg a déterminé

on a nouveau les propriétés de cette méthyl-N.-pipécoline qui bout à 117° sous 760 mm. $D_4 = 0,8362$. $D_{20} = 0,8125$; le chloroplatinate f. à 195° et le chloraurate à 190-201°; il cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau. Le picrate f. à 236°. Le chlorostannite $(\text{H}^{\text{Az}}.\text{HCl}.\text{SnCl}_2)$ se présente sous la forme d'aiguilles f. à 130°, solubles dans HCl dilué. Le chloroplatinate du chlorométhylate f. à 232° en se décomposant et le chloraurate à 258°; ce dernier est très peu soluble dans H_2O .

P. FREUNDLER.

Action de l'acide nitreux sur l'oxime camphorique; Angelo MAZZI (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 11; 16.2.98). — Réponse aux publications de Mahla et Tiemann, qui attribuent au pernitro-camphre la formule d'une nitramine :



et admettent dans ce composé l'existence d'une double liaison à cause de sa facile oxydabilité avec KMnO_4 . — L'auteur montre que le pernitrosocamphre est stable vis-à-vis de KMnO_4 , mais seulement en sol. alcoolique, tandis que ses sels en sol. aqueuse sont immédiatement oxydés; il en tire la conclusion que la double liaison entre C et Az est stable. L'absence de réaction avec le diazométhane et la détermination de la réfraction moléculaire excluent aussi l'hypothèse d'une nitramine.

G. F. JAUBERT.

Détermination de la dextrine dans le chocolat; G. POSSETTO (*Giorn. Farm. Chim.*, t. 48, p. 5; 1.98). — L'auteur a étudié l'action d'une sol. d'iode dans KI, sur du cacao pur et sur des mélanges de cacao et de dextrine, de fécule, d'amidon, de farine de maïs et de marrons. — Voici le mode opératoire : on prend 2 gr. de subst. torréfiée que l'on fait bouillir 2 min. avec 20 cc. d'eau, puis on ajoute 20 cc. d'eau froide et sans agiter 1 à 2 cc. de sol. d'iode (5 gr. I dans 100 cc. H_2O et 10 gr. KI). — Tous les échantillons falsifiés donnent aussitôt une coloration bleue intense persistant pendant plusieurs heures. Le cacao pur, par contre, ne donne pas de coloration le plus souvent, et, s'il en donne une, elle disparaît au bout de quelques minutes. Le même procédé sert à déterminer les falsifications du chocolat.

G. F. JAUBERT.

Détermination de l'essence de térébenthine dans l'essence de citron ; G. MANCUSO-LIMA (*Staz. sperim. agric. ital.*, t. 30, p. 631). — L'auteur a repris les expériences de Soldaini et Berté qui déterminent la pureté de l'essence de citron en en prenant le pouvoir rotatoire avant la distillation, après la distillation et comparant avec le pouvoir rotatoire du résidu. — Les résultats obtenus n'ont pas été concordants; l'auteur préfère séparer le citral sous forme de sa combinaison bisulfiteque : 30-50 cc. d'essence de citron sont mélangés avec la même quantité d'une solution de bisulfite saturée à 15°, on agite fortement puis on distille dans le vide jusqu'à ce que l'on obtienne un résidu sec. — Le liquide distillé contient les terpènes que l'on sépare et dont on détermine le pouvoir rotatoire après les avoir séchés sur KOH. — Si l'essence est pure, le pouvoir rotatoire du liquide distillé est de 8-11° supérieur à celui du point de départ. — Si l'essence est falsifiée avec de la térébenthine, le pouvoir rotatoire du liquide distillé diminue de environ 1°,46 pour 1 0/0 de térébenthine. — Une essence de citron peut donc être considérée comme non falsifiée si, distillée avec son poids de bisulfite de Na, elle donne un mélange de terpènes, dont le pouvoir rotatoire est de 8 à 10° plus élevé que celui de l'essence de citron qui a servi de point de départ. G. F. JAUBERT.

Sur l'emploi du carbonate de plomb dans l'analyse du sucre ; Giulio MORPURGO (*L'Orosi*, t. 20, p. 397; 12.97). — On prépare CO_3Pb en précipitant le nitrate ou l'acétate de Pb par CO_3Na^2 , on lave à froid le précipité et le sature ensuite par CO_2 . — On conserve le carb. de plomb à l'état pâteux. — Pour déterminer le sucre dans l'urine, on agite 10 cc. d'urine avec 0^{gr},5 de CO_3Pb à une temp. ne dépassant pas 20°, de cette façon H^2S , l'ac. urique et la mat. col. sont précipités, on dose ensuite le sucre au polarimètre. — Pour le vin, on prend 5-10 gr. de CO_3Pb pour 100 cc. de vin, on chauffe à 30° et filtre après 2 h. de repos. — Si le vin est très chargé en couleur, on ajoute au liquide filtré un peu de noir animal. — L'auteur préconise encore CO_3Pb pour l'analyse des alcaloïdes et la précipitation de la mannite, de la glycérine, etc.

G. F. JAUBERT.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur la détermination du poids moléculaire des solides; **A. FOCK** (*D. ch. G.*, t. 31, p. 506-508; 28.3.98). — L'auteur critique la méthode indiquée par M. Traube pour déterminer la constitution des corps solides et liquides (*D. ch. G.*, t. 28, p. 3300; t. 31, p. 130).
P. FREUNDLER.

De la dépendance de la pression osmotique de l'affinité du corps dissous pour le dissolvant; **A. JAKOVKINE** (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 649-656; 9.97). — Mémoire purement théorique développant les vues précédemment exposées par l'auteur (*ibid.*, t. 29, p. 1) et fondées sur l'action chimique du solvant sur le corps dissous. L'auteur conclut que la pression osmotique de la plupart des solutions dans lesquelles il y a affinité entre les deux corps, ne doit pas être notablement différente de la pression gazeuse; elle ne lui est inférieure que dans les cas rares où il n'y a qu'une très faible affinité d'un corps dissous pour un dissolvant.
G. WYROUBOFF.

Sur la tension superficielle des solutions aqueuses d'acide oxalique, d'acide tartrique et d'acide citrique; **C. E. LINEBARGER** (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 20, p. 128-130; 5.1.98). — L'auteur a déterminé les tensions superficielles des solutions des acides oxalique, tartrique et citrique à diverses concentrations. Les courbes de tension sont très différentes pour les 3 acides. La tension croît de plus en plus quand la concentration augmente, dans le cas de l'acide tartrique. Elle diminue pour les 2 autres acides, tout en tendant à devenir constante.
P. FREUNDLER.

Loi de Dalton appliquée aux solutions; **M. WILDERMANN** (*Chem. Soc.*, t. 71-72, p. 743; 7.97). — La loi de Dalton dit que, dans un espace donné, la pression d'un mélange gazeux est égale à la somme des pressions partielles de chacun des gaz composant le mélange, à condition que ces gaz ne réagissent pas l'un sur l'autre. Par analogie, il semble que dans les solutions complexes, la pression osmotique totale doive être égale à la somme des pressions osmotiques des solutions de chacun des corps dissous et, par suite des

rapports qui existent entre les pressions osmotiques et les points de congélation, on peut prévoir que l'abaissement total du point de congélation est égal à la somme des abaissements partiels des points de congélation de chacune des substances dissoutes. On arrive au même résultat par la considération du principe d'entropie ou du potentiel thermique.

L'auteur a exécuté à ces sujets un certain nombre d'expériences sur des mélanges d'urée avec la résorcine, le sucre de canne, la dextrose, l'alcool, et il a trouvé que la loi de Dalton était confirmée dans ces divers cas.

A. HÉBERT.

Sur la racémie; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 31, p. 524-528; 28.3.98). — L'auteur a donné le nom de racémie partielle au phénomène suivant : les sels que forment certains acides renfermant un carbone asymétrique avec une base active fournissent, par décomposition, un acide inactif à certaines températures, un acide actif à d'autres températures. L'auteur admet que l'on n'a pas affaire à un mélange des acides des sels inverses, mais à une combinaison de l'acide racémique avec la base active. Pour le démontrer, il s'est servi des solubilités des pyrotartrates de quinine. Si l'on avait affaire à un mélange de 2 sels, la solubilité du produit non dédoublé serait plus grande que celle du pyrotartrate droit ou gauche. Or, 100 p. d'alcool dissolvent 3,2 p. du mélange et 4,2 p. de sel de l'acide droit. Les points de fusion sont également différents. — L'auteur considère comme possible l'existence de combinaisons racémiques à l'état liquide.

P. FREUNDLER.

Phénomènes thermiques accompagnant le changement de pouvoir rotatoire de solutions fraîchement préparées de certains hydrates de carbone, avec plusieurs remarques sur la cause de la multirotation; H. T. BROWN et Spencer PICKERING (*Chem. Soc.*, t. 71-72, p. 756; 7.97). — Long mémoire impossible à résumer et concernant les sucres suivants : dextrose, maltose, lévulose, lactose, sucre de canne. Les auteurs ont déterminé le dégagement de chaleur produit pendant le passage de la forme transitoire à la forme optique stable et la chaleur de dissolution des différentes substances étudiées.

A. HÉBERT.

Réfraction moléculaire des acides et des sels dissous; John Hall GLADSTONE et W. HIBBERT (*Chem. Soc.*, t. 71-72, p. 822; 7.97). — Les auteurs ont étudié la réfraction moléculaire de divers

sels ou acides, soit à l'état cristallisé, soit en dissolution, et ils ont déterminé l'influence de la nature du solvant sur la valeur de cette réfraction moléculaire. Ils ont trouvé que les chiffres concernant les corps solides ou dissous sont très voisins — la variation ayant lieu, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre — et que la réfraction changeait avec la dilution, phénomène qu'ils attribuent à une action entre le dissolvant et le corps dissous.

A. HÉBERT.

Vérification expérimentale de la constante de Van't Hoff dans les solutions très diluées; M. WILDERMANN (*Chem. Soc.*, t. 71-72, p. 796; 7.97). — L'auteur a effectué de nombreuses déterminations avec diverses substances : sucre de canne, lactose, urée, alcool, acétone, aniline, résorcine, phénol, déterminations qui ont confirmé l'équation thermodynamique de Van't Hoff.

A. HÉBERT.

Sur la vitesse de solidification; TAMMAN (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 425-428; 6.97). — On sait, d'après les recherches de Gernez, que la vitesse de solidification pour le phosphore est proportionnelle à la surfusion. L'auteur donne du phénomène l'explication suivante : la vitesse de solidification ne dépend de la température du liquide surfondu que tant que la chaleur dégagée par la solidification est suffisante pour amener le corps à son point de fusion, c'est-à-dire tant que la différence entre la température de fusion et la température ambiante n'est pas égale au quotient de la chaleur de fusion et de la chaleur spécifique de la substance.

Les expériences sur la solidification de la benzophénone confirment cette interprétation. La vitesse croît rapidement avec la surfusion jusque vers 15°. Elle reste stationnaire jusque vers 65° et décroît ensuite rapidement.

Le maximum de vitesse de solidification est une constante caractéristique pour chaque corps et dépend principalement de sa nature.

G. WYROUBOFF.

Sur la théorie de M. Jakovkine; C. JANATAR (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, 466-482; 6.97). — M. Jakovkine avait exposé dans un mémoire étendu une théorie de la dissolution fondée sur une nouvelle interprétation de la théorie des hydrates. — L'auteur critique cette interprétation, tout en reconnaissant le caractère hypothétique de la théorie de Van't Hoff-Arrhenius.

G. WYROUBOFF.

Théorie des hydrates appliquée aux solutions ; F. FLAVITTE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 566-583 ; 8.97). — Mémoire purement théorique, qui tend à démontrer que l'hypothèse des hydrates explique aussi bien que l'hypothèse de la dissociation électrolytique les cas normaux et les anomalies de l'abaissement du point de congélation. Elle a, de plus, l'avantage de supprimer la division purement arbitraire des corps en électrolytes et non électrolytes.

G. WYROUBOFF.

De l'absorption de la vapeur d'eau par des corps chimiques déterminés et sa distribution entre deux masses de corps identiques ou différents ; V. J. BOUZNIKOFF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 488-523 ; 9.97). — L'auteur a étudié l'absorption de H^2O par SO^4H^2 placé dans une cloche en présence de H^2O en déterminant le poids de l'acide à des intervalles réguliers, à la temp. 20-23°. Au bout de 38 jours, l'acide devient $SO^4H^2.16H^2O$, l'hydratation se faisant de plus en plus lentement. Cet acide placé sous une cloche avec de l'ac. concentré, il s'établit un équilibre entre les deux masses (au bout de 57 jours) et les deux acides deviennent $SO^4H^2.8H^2O$. L'acide à $8H^2O$ mis en présence de l'acide concentré, les deux systèmes arrivent au bout de 70 jours à l'hydrate $SO^4H^2.3H^2O$. Des phénomènes analogues s'observent dans l'action du système $CaCl^2.nH^2O + SO^4H^2$ qui arrivent après 26 jours aux hydrates $CaCl^2.2H^2O$ et $2(SO^4H^2).5H^2O$.

L'auteur tire de là cette conclusion que deux corps dont l'un peu rendre et l'autre absorber de l'eau tendent à se mettre en équilibre lorsqu'ils sont arrivés à des hydrates définis. L'auteur étudie ensuite les divers hydrates bien connus de $CaCl^2$ et termine sa mémoire par des considérations sur la structure de l'hydrate $CaCl^2.6H^2O$ dans lequel les $6H^2O$ sont différemment liés à la molécule $CaCl^2$.

G. WYROUBOFF.

La thermodynamique de la répartition ; A. STSCHUKAREV (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 671-680 ; 9.97). — Examen d'un cas d'équilibre entre un corps et deux dissolvants. Développement purement algébriques des équations bien connues de Gibbs auxquelles rien d'essentiel n'est ajouté. L'auteur applique ses formules au cas de I, KI, CS^2 .

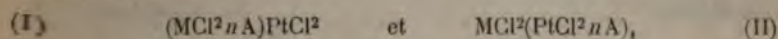
G. WYROUBOFF.

Réduction de l'acide sulfureux en acide sulfhydrique ; DONATH (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 663-665 ; 10.11.97). — Cette réduction se produit lorsqu'on fait agir SO^2 ou le bisulfite sur un

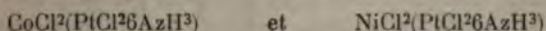
solution chlorhydrique de SnCl_2 . L'auteur emploie cette réaction pour déceler la présence de As et Sb en petite quantité en présence de grandes quantités de Sn. En faisant bouillir une solution de SnCl_2 avec excès de HCl et ajoutant goutte à goutte une solution de SO_2 , les sulfures de As et Sb se précipitent seuls.

G. WYROUBOFF.

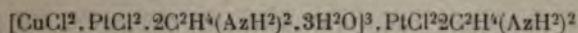
Du rapport entre la couleur et la structure des sels doubles haloïdes; N. KOURNAKOFF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 706-733; 9.97). — L'auteur a entrepris ces recherches en vue de confirmer les idées générales exposées par Schütze (*Z. f. ph. Ch.*, t. 9, p. 109). Ce dernier admet que les couleurs des combinaisons montent (du rouge au violet) ou descendent (du violet au rouge) suivant certaines règles déterminées par la complexité plus ou moins grande des radicaux introduits. Il a étudié les deux séries isomères :



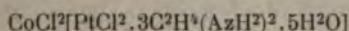
M étant Co, Cu, etc., et A étant AzH^3 , $\text{C}^3\text{H}^3\text{Az}$, $\text{C}^2\text{H}^4(\text{AzH}^2)^2$, H^2O . Il appelle la couleur des sels I *normale*, car elle dépend de la couleur de MCl^2_nA et la couleur des sels II *anormale*, car elle présente la couleur de MCl^2 à l'état anhydre. Il a préparé un certain nombre de composés des deux séries, entre autres deux sels du type nouveau



qui sont très stables et cristallisent bien. Deux composés, l'un ayant probablement pour formule



(l'analyse n'a pas donné des résultats satisfaisants), et l'autre



présentent cette particularité remarquable, connue dans quelques zéolithes, de perdre une partie de leur eau, sans que la transparence des cristaux soit diminuée.

G. WYROUBOFF.

Sur la séparation des oxydes du thorium et du cérium; E. HINTZ et H. WEBER (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 676-685; 10.11.97). — Les auteurs recommandent comme méthode de séparation l'ancienne méthode proposée par Chydenius, — la précipitation par

l'hyposulfite de soude en liqueur diluée. En répétant deux fois la précipitation, on arrive, selon eux, à des résultats très satisfaisants. Cette conclusion a lieu de surprendre car, d'après Chydenius lui-même et tous les chimistes qui ont expérimenté sa méthode, il ne se fait ainsi qu'une séparation très approximative. Les chiffres donnés par les auteurs ne sont pas probants, car dans la liqueur filtrée du précipité thorique, ils cherchaient le cérium par l'ac. oxal.; or, on sait que l'oxalate cérique est très notablement soluble dans une liqueur même très peu acide. Ils devaient donc avoir de ce chef une perte, et pourtant ils ont trouvé généralement pour leur cérium des chiffres trop forts, ce qui indique nettement qu'une partie de la thorine n'avait pas été précipitée par l'hyposulfite.

Les auteurs ont comparé cette méthode au procédé qui consiste à traiter les oxalates mixtes par l'oxalate d'ammoniaque bouillant (soit seul, soit additionné d'acétate d'ammoniaque), qui ne dissout que l'oxalate de thorium. Ce dernier procédé s'est trouvé tout à fait insuffisant.

G. WYROUBOFF.

Recherches sur la composition d'un oxalate acide de thorium; C. GLASER (*Zeit. anal. Ch.*, t. 37, p. 25-28; 1.98). — Dans une précédente note, l'auteur avait exprimé l'opinion que l'oxalate de thorium précipité en liqueur acide était un oxalate acide de la formule $\text{ThH}_2(\text{C}^2\text{O}^4)^3.3\text{H}_2\text{O}$. Il a préparé une plus grande quantité de ce corps en précipitant le sulfate thorique par l'ac. oxal. dissolvant l'oxalate dans $\text{C}^2\text{O}^4(\text{NH}^4)^2$ et précipitant par ClH . Les analyses faites sur plusieurs échantillons préparés à des températures différentes n'ont conduit à aucune formule simple, et l'auteur admet qu'il se forme des mélanges en proportions variables d'oxalate neutre et d'oxalate acide. L'auteur ne paraît pas s'être mélié de la présence de l'acide sulfurique dans ses composés. On sait, en effet, que la précipitation par l'ac. oxal. du sulfate thorique entraîne de notables quantités de SO^4H^2 .

G. WYROUBOFF.

Dosage du phosphore dans les phosphures; L. FRANCK (*Zeit. anal. Ch.*, t. 37, p. 173-176). — A l'occasion de ses recherches sur AlPh , l'auteur a élaboré une méthode de dosage de Ph, qu'il recommande comme très exacte. Elle est fondée sur la décomposition du phosphore au moyen de SO^4H^2 dilué; on fait passer PH^3 qui se dégage dans des flacons contenant ClH tenant en solution Br. On obtient ainsi de l'acide phosphorique qu'on dose par les procédés connus. L'auteur ne donne à l'appui aucun chiffre.

G. WYROUBOFF.

La détermination du chrome dans les alliages du fer et du chrome; H. FRESSENIUS et H. BEYERLEIN (*Zeit. anal. Ch.*, t. 37, p. 31-35; 1.98). — Les auteurs donnent les résultats d'une analyse d'un alliage renfermant 25 0/0 de Cr et montrent que le procédé de Clark et Kassner donne de très bons résultats, à la condition de traiter la solution deux fois par le peroxyde de sodium.

G. WYROUBOFF.

De l'emploi de l'oxalate neutre de soude dans les analyses volumétriques; S. P. L. SÖRENSEN (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 639-643; 10.11.97). — Pour fixer le titre des liqueurs acides, l'auteur propose l'emploi de l'oxalate de soude qu'on calcine pour le transformer en carbonate. On ne voit pas l'avantage que présente ce sel sur le carbonate de soude employé depuis Gay-Lussac, car l'auteur reconnaît lui-même que l'oxalate a une tendance à décrépiter par la calcination et à donner du charbon qui n'est que difficilement incinéré.

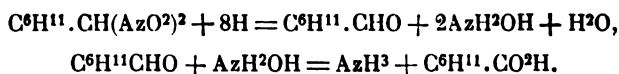
G. WYROUBOFF.

Sur la recherche des produits de combustion; P. FRITSCHÉ (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 669-671; 10.11.97). — Série de formules qui permettent de calculer d'une façon approchée la quantité de C et H₂O contenue dans le combustible, d'après la quantité de CO₂, CO, H₂O trouvés dans les gaz de la combustion. G. WYROUBOFF.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la nitration directe des paraffines; R. A. WORSTALL (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 202-217; 24.3.98). — L'acide azotique fumant ou dilué ($d=1,15-1,32$) transforme complètement les carbures paraffiniques en dérivés nitrés lorsqu'on soumet le mélange à une ébullition suffisamment prolongée. Il se forme en même temps une certaine quantité de produits d'oxydation. La réaction doit être effectuée de préférence avec AzO³H fumant. On sépare ensuite les produits par un entraînement à la vapeur d'eau. — L'hexane normal fournit dans ces conditions: 1° un nitrohexane primaire C⁶H¹³AzO², bouillant à 180-183°, qui donne une coloration rouge lorsqu'on le traite successivement par KOH, AzO³Na et

SO^4H^2 . C'est un liquide jaune clair, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis avec une coloration rouge; 2° un *dinitrohexane* $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^4$ sous la forme d'un liquide jaune non volatil, soluble dans les alcalis en rouge foncé. — Avec l'heptane normal, on obtient: 1° un *nitroheptane primaire*, $\text{C}^7\text{H}^{15}\text{AzO}^2$, sous la forme d'un liquide jaune bouillant à 193-196°; 2° un *dinitroheptane* $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}^4$, non volatil, qui fournit par réduction de l'acide heptylique, de l'hydroxylamine et de l'ammoniaque. Cette réaction montre que les groupements AzO^2 sont rattachés au même carbone:

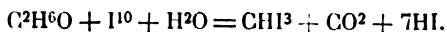


Le dinitroheptane est coloré en rouge par les alcalis. C'est un liquide jaunâtre peu soluble dans l'eau, doué d'une odeur éthérée. — Le *nitrooctane primaire* $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{AzO}^2$, obtenu par le même procédé, constitue un liquide jaune analogue aux précédents. Il bout vers 205-210°. — Le *dinitrooctane* $\text{C}^7\text{H}^{13}.\text{CH}(\text{AzO}^2)^2$ est également un liquide plus dense que l'eau. Il se dissout en rouge foncé dans les alcalis. Il fournit par réduction de l'acide caprylique, de l'hydroxylamine et de l'ammoniaque. — Dans les réactions précédentes, il se produit en outre un certain nombre de produits d'oxydation qui sont: CO^2 , les acides acétique, succinique et oxalique.

P. FREUNDLER.

Préparation électrolytique de l'iodoforme; F. FOERSTER et W. MEVES (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 353-363; 4.12.97). — On sait par divers brevets que l'on peut préparer de l'iodoforme en électrolysant une solution étendue d'alcool, de soude et d'iodure de potassium à une température de 65-70°. Elbs et Herz ayant obtenu les meilleurs résultats en opérant avec un courant de 3,9 ampères, les auteurs publient leurs expériences qui montrent que le rendement est bien supérieur en opérant avec un courant de 1 ampère seulement.

L'équation de la réaction est la suivante:



Il faut donc que le courant décompose 10 molécules de KI pour obtenir 1 molécule d'iodoforme. Les auteurs ont fait des expériences comparatives avec des courants d'intensité différentes; ils mesuraient la quantité d'électricité par le poids de cuivre déposé dans

un voltamètre placé sur une dérivation de leur circuit. Ils ont ainsi reconnu que le rendement de l'énergie électrique s'élevait à 93 0/0 quand on opérait avec un courant de 1 ampère et qu'il était beaucoup plus faible avec les intensités de 2 ou 3 ampères.

La diminution du rendement est due à la formation d'une certaine quantité d'iodate de potassium.

L. BOUVEAULT.

Sur les alcoolates d'aluminium; H. W. HILLYER (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 597-603; 14.7.97). — L'auteur a étudié l'action de Al sur l'alcool en présence de divers chlorures métalliques (PtCl_4 , SnCl_4 , HgCl_2 , etc.). Il y a dégagement de gaz H et formation d'un dépôt métallique. — Si l'on fait agir Al sur une solution alcoolique de gaz HCl, le métal se dissout peu à peu, et la liqueur finit par se prendre en une masse gélatineuse qui constitue probablement une combinaison de AlCl_3 et d'alcool. — Avec l'alcool méthylique anhydre, on obtient également un produit gélatineux qui n'a pas pu être purifié, tandis que le *propylate d'aluminium* $\text{Al}(\text{OC}^3\text{H}_7)^3$, préparé par le même procédé, a été soumis à la distillation; on a isolé ainsi une masse cireuse bouillant à 255° sous 15 mm. et fondant à 65° . — Avec l'alcool isopropylique, on a obtenu un produit gélatineux, non distillable, tandis que l'*isomylate d'aluminium* $\text{Al}(\text{OC}^3\text{H}_{11})^3$ bout à 291° , sous 12 mm.

P. FREUNDLER.

Action du sulfure d'ammonium sur l'hydrate de chloral; Joseph LESINSKY et Charles GUNDLICH (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 603-606; 14.7.97). — Les auteurs ont constaté que lorsqu'on mélange des solutions aqueuses d'hydrate de chloral et de sulfure d'ammonium jaune, il se forme brusquement, mais au bout d'un temps souvent assez long, un précipité de couleur jaune ou orangée, qui paraît être du soufre.

P. FREUNDLER.

Sur la racémisation du malate acide d'ammonium; J. H. VAN'THOFF et H. M. DAWTON (*D. ch. G.*, t. 31, p. 528-534; 28.3.98).

— Pasteur a montré que lorsque les solutions de malate acide d'ammonium sont abandonnées à elles-mêmes au-dessus de 70° , elles abandonnent d'abord des cristaux de malate actif, et les eaux-mères renferment alors un sel racémique hydraté. Au-dessous de 70° on n'obtient que des racémiques. Les auteurs ont déterminé exactement les conditions (température, etc.) dans lesquelles s'effectue cette transformation.

P. FREUNDLER.

Sur la formamide et sur ses sels de sodium et d'argent
Paul C. FREER et P. L. SHERMAN (*Am. chem. Journ.*, t. 28, p. 223-228 ; 23.3.98). — Les auteurs ont préparé la formamide pure en saturant de gaz ammoniac sec l'acide formique pur, et en chauffant ensuite pour chasser l'eau, sans interrompre le courant d' AzH_3 . Le produit est ensuite distillé sous pression réduite. La portion passant à $85-95^\circ$ se solidifie à 1° et constitue la formamide pure. $D_4 = 1,16$. — La formamide est soluble dans l'eau en toute proportion. Elle perd déjà AzH_3 à la température ordinaire et se décompose à la distillation sous la pression normale. — Le dérivé sodé constitue un précipité orangé ; celui d'Ag est blanc et noircit à la lumière. Tous deux sont peu stables. P. FREUNDLER.

Stereochimie des composés carbonés non saturés (1^{re} partie).
Ethérification des acides acryliques substitués ; John J. SUBBOROUGH et Lorenzo L. LLYOD (*Chem. Soc.*, t. 73-74, p. 81 ; 2.98). — L'étude de l'éthérification a été étendue aux composés suivants : acides cinnamique, allocinnamique, atropique, ortho, méta et para-nitrocinnamiques ;

Acides α -bromocinnamique et α -bromallocinnamique ;

Les deux acides β -bromocinnamiques isomères ;

Les deux acides $\alpha\beta$ -dibromocinnamiques isomères ;

Les acides dichloro- et di-iodo-cinnamiques ;

Les acides α -cyanocinnamique, ortho-nitro- α -cyano- et méta-nitro- α -cyanocinnamiques ;

Les acides α -phénylcinnamique et α -phénylallocinnamique ;

Les acides α -phénylortho-nitrocinnamique et α -phénylortho-nitro-allocinnamique et leurs composés correspondants méta et para ;

L'acide triphénylacrylique ;

L'acide $\alpha\beta$ -diiodoacrylique.

Des diverses valeurs déterminées par les auteurs, on peut tirer les conclusions suivantes :

1^o Les acides du type
$$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{X} \\ \parallel \\ \text{Y}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$$
 contenant un groupe α -substitué et un radical dans la position cis-, par rapport au carboxyle, et ceux du type
$$\begin{array}{c} \text{Z}-\text{C}-\text{X} \\ \parallel \\ \text{Y}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$$
 dans lequel le troisième H de l'acide acrylique est substitué, sont difficilement éthérifiables par ébullition d'une heure avec une solution à 30/0 d'HCl dans l'alcool méthylique ;

- Les acides du type $\begin{array}{c} \text{Y-C-H} \\ | \\ \text{X-C-COOH} \end{array}$ dans lesquels un groupe substitué est en position α et l'autre en position trans-, sont rapidement éthérifiés ;
- Les acides acryliques substitués, dont les groupes substitués en position β - sont aussi rapidement éthérifiés ;
- Il semble que les acides monosubstitués en α sont plus difficiles à éthérifier que leurs isomères en β ;
- Les poids ou les volumes des groupes substituants dans la position α et cis- influent beaucoup sur la quantité d'éther formé, l'acide dichlorocinnamique fournissant plus d'éther que le dibromo celui-ci plus que le diiodo ;
- Les groupes nitrés en position ortho retardent la formation de l'éther pour certains acides cinnamiques substitués (orthonitro-, cyano-orthonitro-) ;
- Les expériences sur les acides allocinnamique et α -bromallocinnamique montrent que la méthode d'éthérification de Fischer donne naissance aux éthers acides des acides allo- et non pas à ceux des acides isomères plus stables ;
- L'ensemble des considérations ci-dessus indique pour l'acide camphorique la formule de Bredt ou de Perkin ;
- Les résultats obtenus sont en complet accord avec la théorie de Van't Hoff et de Wislicenus.

A. HÉBERT.

Sur la transformation de l'acide méthylpyromucique en acide aldéhydropyromucique et en acide dihydromucique ; H. A. HILL et H. E. SAWER (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 169; 25.3.98). — Les auteurs préparent l'acide méthylpyromucique en oxydant le méthylfurfural par AgOH en solution alcaline. Rendement, 94.2 0/0. — Le chlorure $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}.\text{COCl}$ s'obtient indifféremment en traitant l'acide par PCl^3 ou par PCl^5 ; il cristallise en fines aiguilles F. à 28° et distille à $93-94^\circ$ sous 18 mm. et à 202° sous 756 mm. — L'action de Br en grand excès sur une solution chloroformique d'acide méthylpyromucique sous l'influence de la lumière solaire, fournit successivement un acide ω -bromé, puis un acide dibromé $\text{CHBr}^2.\text{C}^6\text{H}^3\text{O}.\text{CO}^2\text{H}$; celui-ci cristallise en prismes verdatres F. à 153° , solubles dans les dissolvants organiques sauf la ligroïne et le sulfure de carbone. L'eau et l'alcool le décomposent en enlevant HBr. — Le bromure de cet acide $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}^2\text{O}^2$ s'obtient facilement et avec un bon rendement en traitant par Br une solution chloroformique de chlorure de pyromucyle chauffée à l'ébulli-

tion. Il cristallise en tables F. à 102° , solubles dans les dissolvants organiques. L'alcool et H_2O le décomposent à chaud. — En chauffant l'ac. ω -dibromopyromucique avec H_2O , on le décompose en tétrabromure de carbone et en *acide aldéhydropyromucique* $CHO.C^4H^3O.CO^2H$; celui-ci cristallise dans l'éther en tables et dans l'eau en aiguilles renfermant 1 mol. H_2O qui sont efflorescentes. Il fond à $201-202^{\circ}$ et se dissout dans les dissolvants organiques, sauf le benzène, la ligroïne et le sulfure de carbone. — Il se décompose à la distillation. — Le sel de Ba est très soluble dans H_2O . L'*hydrazone* $C^{13}H^{10}Az^2O^3$ se présente sous la forme de cristaux microscopiques fusibles avec décomposition vers 176° , qui sont solubles dans l'alcool. — L'*oxime* $C^6H^5AzO^4$ cristallise en paillettes blanches F. à 224° , solubles dans H_2O , l'alcool et l'éther, insolubles dans le benzène et le chloroforme. L'oxydation de cet acide aldéhydrique au moyen de $AgOH$ en solution alcaline, fournit quantitativement de l'acide dihydromucique $CO^2H.C^4H^3O.CO^2H$.

P. FREUNDLER.

Sur la constitution de l'hexaméthylénetétramine; O. COHN (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 345-352; 20.11.97). — Article exclusivement théorique.

L. BOUVEAULT.

Sur les lécithines du sucre de canne; Edmond C. SHOREY (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 20, p. 113-118; 23.10.97). — Lorsqu'on traite le sucre de canne brut et surtout les mélasses par une solution diluée de phosphotungstate de Na dans SO^4H^2 , on obtient un précipité floconneux azoté que les alcalis dédoublent en acides gras, en acide glycérophosphorique et en un ou plusieurs alcaloïdes. Les acides gras sont constitués principalement par des acides stéarique et palmitique, ils sont accompagnés aussi d'acide non saturé, ce qui montre que le sucre de canne renferme plusieurs variétés de lécithines. — Quant aux bases azotées, ce sont principalement la bétaine et la choline.

P. FREUNDLER.

Remarques sur les composés amidés renfermés dans le sucre de canne; Edmond C. SHOREY (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 20, p. 133-137; 8.1.98). — L'auteur relève quelques erreurs qui se sont glissées dans un précédent mémoire sur le même sujet (novembre 1897). La formule du dérivé amidé est la suivante :

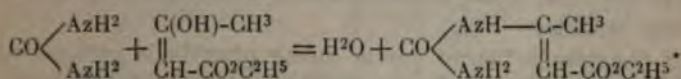


Lorsqu'on chauffe ce produit avec un alcali, il se forme une petite

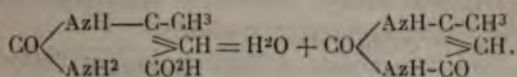
quantité d'acide cyanhydrique. L'action du chlorure de benzoyle donne naissance à une quantité notable d'acide hippurique. Cette dernière réaction paraît pouvoir être applicable au dosage de ce dérivé amidé dans le sucre de canne.

P. FREUNDLER.

Action de l'éther oxalacétique sur la guanidine et les dérivés de l'urée; J. R. MULLER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 475-506; 31.12.97). — On sait d'après les travaux de Behrend que l'urée se condense avec l'éther acétylacétique en donnant

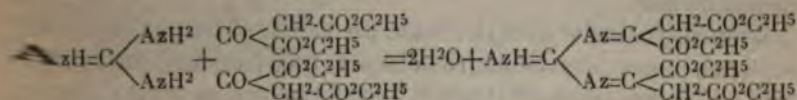


Le nouveau corps saponifié ferme la chaîne en donnant le méthyluracile, dérivé de la pyrimidine (métadiazine)



La guanidine se comporte de même et fournit le dérivé imidé correspondant. L'auteur a repris les mêmes expériences en opérant avec l'éther oxalacétique.

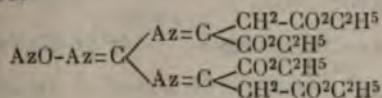
Quand on chauffe la guanidine en solution acétique avec un excès d'éther oxalacétique, on obtient un composé cristallisé, fondant à 147°, soluble dans l'acide acétique, l'alcool et l'eau, insoluble dans le benzène et l'éther, qui provient de la réaction de deux molécules d'éther sur une de guanidine



Ce composé est saponifié par l'acide chlorhydrique bouillant; on peut l'obtenir aussi en maintenant longtemps à 100° le mélange d'oxalacétate d'éthyle et de carbonate de guanidine.

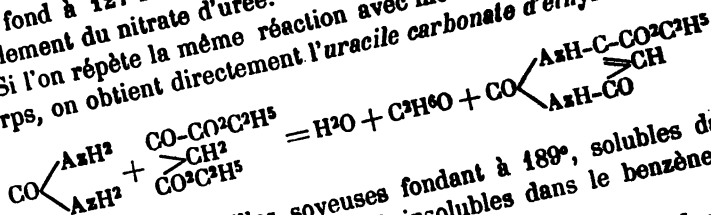
L'urée, traitée de même, fournit un dérivé analogue, en prismes incolores, fondant à 104°, également décomposé par l'acide chlorhydrique bouillant.

Le premier de ces deux corps donne avec l'acide nitreux un dérivé nitrosé vrai



ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

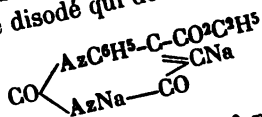
il fond à 127-128. Le second dans les mêmes conditions donne seulement du nitrate d'urée.
Si l'on répète la même réaction avec molécules égales des deux corps, on obtient directement l'uracile carbonate d'éthyle



qui forme des aiguilles soyeuses fondant à 189°, solubles dans l'acide acétique, l'eau et l'alcool, insolubles dans le benzène, la ligroïne et l'éther.

La phénylurée fournit par le même procédé le *phényluracile-carbonate d'éthyle*, en aiguilles fondant à 185°, peu solubles dans l'eau; la méthylurée donne la *méthyluracile carbonate d'éthyle*, prismes transparents fondant à 139°,5; la guanidine ne réagit pas. L'uracil-carbonate d'éthyle fournit un *dérivé acétylé* fusible à 139°, un *dérivé monoargentique* insoluble.

Le phényluracilecarbonate d'éthyle traité par l'éthylate de sodium fournit un *dérivé disodé* qui doit avoir pour constitution



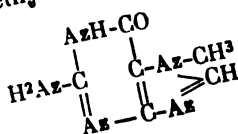
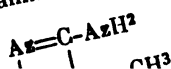
qui, traité par les acides, conduit à l'acide β -phényluramidoacrylique et fusible à 27°.

Le méthyluracilecarbonate d'éthyle dans les mêmes conditions donne naissance à l'acide β -méthyluramidoacrylique fusible au-dessus de 300°.

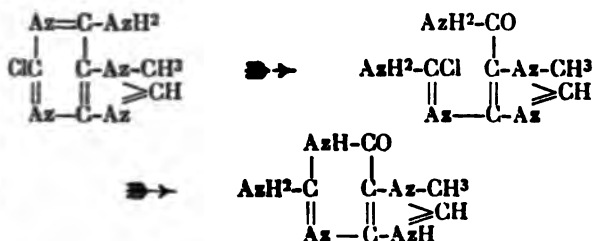
L'uracilecarbonate d'éthyle, traité par l'acide nitreux en solution acétique, donne des tables rhombiques transparentes, fondant à 240°, de composition $\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^6$, transformables en *dérivé diargentique*; l'acide nitrique fumant fournit le même corps fondant à 240°.

L. BOUVEAULT.

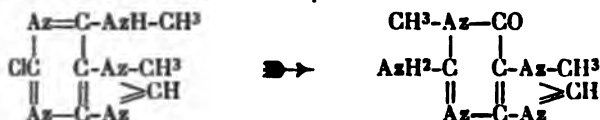
Sur une transposition moléculaire dans le groupe des purines; Emil FISCHER (D. ch. G., t. 31, p. 542-545; 28.3.98). L'auteur a montré que les alcalis dilués chauds transforment méthyl-7-amino-6-chloro-2-purine en méthyl-7-guanine



Cette réaction pourrait être expliquée par une transposition moléculaire interne, toutefois l'auteur préfère admettre une rupture momentanée du noyau, suivant l'équation



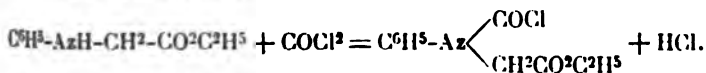
Pour démontrer cette hypothèse, l'auteur a effectué la même transformation avec la méthyl-7-méthylamino-6-chloro-2-purine et il a obtenu la diméthylguanine correspondante :



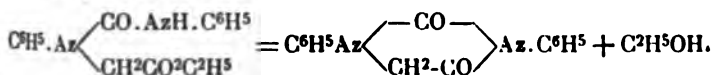
Ces réactions s'effectuent facilement en chauffant pendant 2 h. à 100°, le dérivé chloré avec un grand excès d'eau et une petite quantité de soude. Rendement : 65 0/0 dans le 1^{er} cas, 25 0/0 dans le 2^e.

P. FREUNDLER.

Sur une synthèse de la diphenylhydantoïne; W. HENTSCHEL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 508-510; 28.3.98). — L'auteur a préparé la phénylhydantoïne par un procédé assez commode : il sature de gaz COCl^2 une solution benzénique de phénylglycolle, ce qui donne naissance au chlorocarbonate correspondant



Ce dernier cristallise en prismes f. à 60°, solubles dans les dissolvants organiques sauf la ligroïne. — L'aniline réagit sur lui à chaud en donnant le dérivé $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az} \begin{array}{l} \text{CO}.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{CH}^2\text{CO}^2\text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$, qui cristallise dans l'alcool en paillettes f. à 80°, peu solubles dans l'eau. Des cristallisations répétées transforment ce produit en diphenylhydantoïne



Le rendement total est de 50 0/0 de la théorie. P. FREUNDLER.

Sur la constitution de l'hexahydrobenzène; **M. KUNZ** (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 364-373; 4.12.97). — Ce mémoire, paru également dans le journal russe, est extrait au *Bull.* (t. 18, p. 993).

L. BOUVEAULT.

Sur les hydrocarbures non saturés; **R. WALTHER** (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 111-112; 7.2.98). — Quand on chauffe à 200° un mélange de cyanure de benzyle et d'aldéhyde benzylique, il se dégage de l'acide carbonique et de l'ammoniaque et il se forme du stilbène. Les aldéhydes salicylique et cuminique fournissent des réactions analogues.

L. BOUVEAULT.

Sur l'acide toluène-p-sulfinique; **A. HAELLSIG** (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 213-241; 9.10.97). — L'acide toluène-p-sulfinique, traité en solution étherée par l'ammoniac sec, fournit des cristaux et du sel ammoniacal qui fond à 175°; mais si l'on opère en solution dans le benzène bouillant, on obtient un produit qui n'est pas encore fondu à 250° et qui constitue le toluène-p-sulfonate d'ammoniaque; il doit forcément se faire en même temps un produit de réduction qu'on obtient par évaporation du benzène, sous forme d'aiguilles incolores fondant à 76° et de constitution $C^7H^7-SO^2-S-C^7H^7$.

L'aniline donne de même un sel qui cristallise en aiguilles blanches fondant à 118°; chauffé à 160°, ce sel se décompose avec formation de toluène, d'aniline, d'acide sulfureux et d'eau et formation d'une résine d'où l'on extrait des cristaux blancs fondant à 240°. Le p.-toluènesulfinate d'o.-toluidine fond à 124°; celui de p.-toluidine à 140°; celui de m.-xylidine à 129°,5; celui de phénylhydrazine à 159-160°.

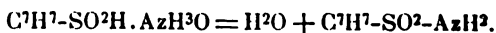
La toluène-p-sulfazide, obtenue par l'action de la phénylhydrazine sur le chlorure toluène-p-sulfinique, fond à 155°.

L'hydrate d'hydrazine donne également un sel qui fond à 140°. Le chlorhydrate, chauffé avec l'acide sulfurique, fournit de fines aiguilles blanches fondant à 209°,5 que l'auteur considère comme

étant $O \begin{cases} AzH^3-SO^2-C^7H^7 \\ | \\ AzH^3-SO^2-C^7H^7 \end{cases}$

Le sel de méthylphénylhydrazine dissymétrique fond à 126°.

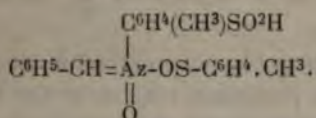
L'hydroxylamine fournit simplement un produit fusible à 137° qui constitue la toluène-p-sulfamide.



La β-dibenzylhydroxylamine fournit un sel fondant à 156°. Si l'o

chauffe le mélange des deux corps, il se produit une réaction violente qui donne naissance à de l'aldéhyde benzoïque, du p.-toluènesulfinate de β benzylhydroxylamine, fondant à 176° et à du p.-toluènedisulfoxyde fondant à 76°.

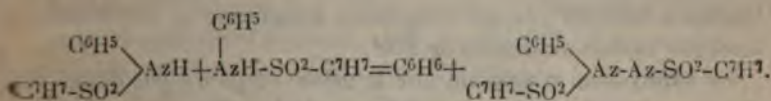
Quand on chauffe ce même acide avec de l'acétoxime, il se fait de l'acétone et du p.-toluènesulfonate d'ammoniaque. L' α -benzal-doxime fournit une réaction analogue, sauf qu'il se fait de la *toluène-p.-sulfamide* fondant à 137°. Si l'on opère en solution acétique avec un excès d'acide sulfonique, on obtient un composé fondant à 124°, auquel l'auteur assigne la formule



L. BOUVEAULT.

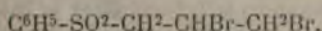
Sur les dérivés de l'acide toluène-p.-sulfinique; E. von MEYER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 272; 9.10.97). — Les produits de condensation de l'acide benzène-sulfinique et des sels diazoïques ont été étudiés par Königs et Hantzsch. L'auteur fait reprendre cette étude par un de ses élèves, M. Jenichen.

La combinaison $\text{C}^6\text{H}^5 \text{SO}^2\text{-C}^6\text{H}^4\text{-CH}^3$, ainsi obtenue, forme des cristaux jaunes fondant à 94°,5; elle se décompose facilement à chaud; chauffée avec l'aniline en solution alcoolique, elle donne un composé en aiguilles blanches fondant à 198° et de composition $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{S}^2\text{O}^4\text{Az}^2$; le même corps prend naissance dans l'action des deux méthylanilines ou de la quinoléine. L'auteur pense qu'il a pu se former suivant le schéma :



L. BOUVEAULT.

Action du sulfure et du sulphydrate de potassium sur les dérivés dibromés des sulfones; P. TROEGER et V. HORNING (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 445-470; 31.12.98). — Le brome se fixe sur la phénylallylsulfone pour donner un bromure

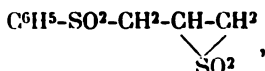


sur lequel l'auteur fait réagir les sulfure et sulphydrate de potas-

sium en solution alcoolique. Le premier fournit un composé cristallisé en aiguilles blanches fondant à 157-158° qui n'est pas le

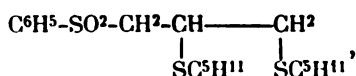
produit cherché $\text{C}^6\text{H}^5\text{-SO}^2\text{-CH}^2\text{-CH-CH}^2$, mais un produit d'oxy-

dation de celui-ci $\left(\text{C}^6\text{H}^5\text{-SO}^2\text{-CH}^2\text{-CH-CH}^2 \right)_2 \text{O}$; ce produit soumis à l'oxydation se transforme en une *disulfone*

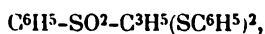


poudre microcristalline blanche qui fond au-dessus de 230°.

Le sulphydrate de potassium réagissant sur le même produit ne fournit que des corps huileux qui retiennent du brome. Le sulphydrate d'amyle sodé fournit une huile de formule



qui oxydée fournit la trisulfone correspondante, fusible à 120°. Le sulphydrate de phényle sodé réagit en donnant



fondant à 75-77°, que l'oxydation transforme en *trisulfone* fondant à 226°.

Le bromure de p.-crésylallylsulfone se comporte comme son homologue inférieur, à cette différence près qu'il donne bien le sulfure cherché $\text{C}^7\text{H}^7\text{-SO}^2\text{-C}^3\text{H}^5\text{S}$ qui forme des aiguilles blanches fondant à 180-181°, et que l'oxydation transforme en une disulfone amorphe fusible au-dessus de 200°.

Le sulphydrate réagissant sur le même corps n'a pas donné de résultats nets, le thioamylate a fourni l'*éther diamylique du thio glycol* cherché sous forme d'une huile que l'oxydation transforme en une sulfone fondant à 112-113°. L'éther phénylique obtenu d'une manière analogue et également huileux fournit une *trisulfone* fondant à 88°,5.

Le bromure d'o.-crésylallylsulfone n'a pas donné des résultats nets avec le sulfure et le sulphydrate.

Le bromure de β -naphthylallylsulfone et le thioamylate de sodium forment une boue, transformée par oxydation en *sulfone* fondant à 136°.

Son isomère α réagit avec le sulfhydrate en donnant un composé blanc, amorphe, fondant à 50-75° qui semble être



L. BOUVEAULT.

Sur la préparation des acétals des aldéhydes aromatiques thio-substituées; Emil FISCHER et G. GIEBE (*D. ch. G.*, t. 31, 545-549; 28.3.98). — Les auteurs ont appliqué leur procédé de préparation des acétals (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3053), aux aldéhydes aromatiques o.-substituées, dans le but d'étudier l'influence des groupements voisins sur la vitesse de réaction. Les radicaux électronégatifs (Cl, AzO², etc.) accélèrent un peu, tandis que les radicaux électropositifs (CH³, etc.) diminuent cette vitesse. La quantité d'acétal formée a été déterminée par différence : on a traité le produit de la réaction par l'hydroxylamine et on a pesé l'oxime formée. — Les auteurs ont préparé les acétals suivants : diméthylacétal dichloro-2.5-benzylque C⁶H³Cl².CH(OCH³)², liquide bouillant à 258°, se solidifiant à 0° pour fondre à 15°. D¹⁸ = 1,274. Rendement 83 0/0. — Diméthylacétal nitro-2-dichloro-3.6-benzylque C⁶H³Cl²(AzO²)CH(OCH³)²; aiguilles f. à 63°, solubles dans l'alcool et l'éther. Rendement 70 0/0. — Diéthylacétal nitro-2-dichloro-3.6-benzylque C⁶H³Cl²(AzO²).CH(OC²H⁵)²; aiguilles incolores f. à 99°, solubles dans l'alcool bouillant. — Tous ces acétals ont été obtenus en laissant en contact, pendant 24 h., l'aldéhyde avec un excès d'alcool renfermant 1 0/0 de gaz chlorhydrique. — L'acétal de l'aldéhyde benzoïque peut être également obtenu à froid. Rendement 34 0/0. — Le diméthylacétal C⁶H⁵CH(OCH³)², préparé à chaud, bout à 199° sous 762 mm. Rendement 53 0/0 de l'aldéhyde employée. — Le diméthylacétal de l'aldéhyde triméthyl-2.4.6-benzoïque C⁶H²(CH³)³.CH(OCH³)², préparé également à chaud (100°), bout à 243°. Il se solidifie dans un mélange de neige carbonique et d'éther. P. FREUNDLER.

Action de la potasse sur l'acide o.-methoxysulfamidobenzoïque; Charles WALKER (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 578-580; 14.7.97). — D'après cet auteur, la fusion avec KOH de l'acide o.-methoxysulfamidobenzoïque fournit un acide o.-oxysulfamido-

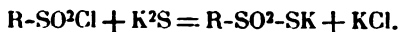
benzoïque C⁶H³ $\begin{matrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{OH} \\ \text{SO}^2\text{AzH}^2 \end{matrix}$, qui f. à 231° en se décomposant. — Le

sel de Ba renferme 4 mol. H²O; fines aiguilles solubles dans l'eau. — Le sel de Ca (C⁶H³AzSO⁵.²Ca.6H²O cristallise en longues

aiguilles, et celui de Na en aiguilles blanches solubles dans H^2O qui renferment 1,5 mol. H^2O . — Le sel d'Ag, $C^7H^6SO^3Ag$, constitue une poudre cristalline presque insoluble dans l'eau. — En chauffant l'acide o.-méthoxysulfamidobenzoïque avec HCl concentré, en vase clos à 160° , on obtient du chlorure de méthyle et de l'acide salicylique.

P. FREUNDLER.

Sur l'acide α -naphthylthiosulfonique et l'acide o.-crésylthiosulfonique; J. TROEGER et W. GROTHE (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 470-475; 31.12.97). — On connaît sous forme de sels les acides benzénethiosulfonique et toluène-p.-thiosulfonique. On les obtient simplement par l'action du sulfure de potassium sur les chlorures sulfoniques



Les auteurs ont appliqué cette même réaction à la préparation des sels de potassium des acides α -naphthylthiosulfonique et crésyl-p.-thiosulfonique.

L. BOUVEAULT.

Sur ma théorie de l'eau de cristallisation et sur le sel de calcium de l'acide mésitylénique; Ch. SALZER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 504-506; 28.3.98). — Le sel de calcium de l'acide mésitylénique rentre dans la règle générale posée par l'auteur, à savoir que les sels de Ca neutres de tous les homologues de l'acide benzoïque substitués en position 1.3 ou 1.4, renferment au moins 3 mol. d'eau de cristallisation, tandis que ceux qui sont substitués en position 1.2 n'en renferment que 2. — Seul l'acide anisique fait actuellement exception à cette règle (1 mol.).

P. FREUNDLER.

Sur le sel d'argent de l'acide nitro-4-amino-2-benzoïque et sur son action sur les chlorures, bromures et iodures alcooliques ou acides; H.-L. WHEELER et Bayard BARNES (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 217-222; 24.3.98). — Lorsqu'on chauffe les dérivés sodés ou argentiques de l'acide nitroaminobenzoïque avec un iodure alcoolique ou un chlorure d'acide, la substitution s'effectue toujours comme dans le cas des anilides, comme si l'atome métallique était rattaché à l'atome d'azote. — L'acide

nitro-4-acétamido-benzoïque $C^6H^3 \begin{cases} CO^2H \\ \text{—} AzH \cdot COCH^3 \\ \text{—} AzO^2 \end{cases} \begin{matrix} (1) \\ (2) \\ (4) \end{matrix}$ préparé en

pendant le nitro-acétylaniline par KMnO_4 à 1 0/0, cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes f. à 215° . — Le dérivé sodé constitue une poudre jaune soluble dans l'alcool et l'eau. Le sel d'Ag, $\text{Ag}^+\text{AzO}^-\text{Ag}$, est un précipité gélatineux. — En chauffant le sel de Na ou d'Ag avec $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ à 190° , en vaso clos, on obtient le *nitro-4-acétamido-2-benzoate d'éthyle*, sous forme de prismes jaunes f. à 112° , solubles dans l'alcool et la ligroïne. — La saponification de l'acide précédent par SO_4H^2 en solution alcoolique fournit l'*acide nitro-4-acétamidobenzoïque*; aiguilles rouges, f. à 264° en se décomposant, solubles dans l'alcool. Le sel d' AzH^4 est soluble dans l'eau. Celui de Na constitue un précipité rouge brique, peu soluble dans l'alcool. Celui d'Ag est gélatineux. Chauffé avec du chlorure d'acétylène en solution étherée, il régénère l'acide nitro-4-acétamidobenzoïque. — L'*éther méthylique* obtenu en chauffant l'acide avec SO_4H^2 et de l'alcool méthylique cristallise en aiguilles orangées f. à 457° , solubles dans la ligroïne et l'alcool. L'*éther éthylique* se présente sous la forme de tables jaunes. — L'*acide nitro-éthylamidobenzoïque*, s'obtient au contraire en chauffant le sel d'Ag précédent avec $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ pendant 3 jours. Lamelles jaunes d'or f. à 223° , solubles dans l'alcool, le benzène et les alcalis. Il se forme également du *nitro-éthylamido-benzoate d'éthyle*, sous forme d'aiguilles jaunes f. à 80° . — De même, en faisant agir le chlorure d'acétylène sur le sel d'Ag de l'acide anthranilique, on obtient l'acide *acétyl-2-amidobenzoïque* f. à 185° .

P. FREUNDLER.

Sur la tribromaniline-3.4.5 et sur quelques dérivés du tribromobenzène dissymétrique; C. Loring JACKSON et F. B. GALIVAN (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 179-189; 25.3.98). — La tribromaniline-3.4.5 fond à 118° et non à 130° comme l'a indiqué M. Kerner (*Gazz. chim. ital.*, 1874, p. 390). — Le *chlorhydrate* $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3.\text{AzH}^2.\text{HCl}$ cristallise en aiguilles blanches solubles dans l'eau bouillante et le benzène, insolubles dans la ligroïne et l'éther. — Le *bromhydrate* possède des propriétés analogues. Le *sulfate* neutre se présente sous la forme de tables solubles dans l'eau froide et l'alcool, insolubles dans les autres dissolvants organiques. L'eau bouillante le dissocie. — La tribromaniline s'unit à l'éther chloro-carbonique en solution benzénique en donnant naissance au *tribromophényluréthane* $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3.\text{AzHCO}^2\text{C}_2\text{H}_5$, tables rhombiques, F. à 170° , solubles dans les dissolvants organiques et dans SO_4H^2 et AzO^2H concentré. L'aniline bouillante le décompose en donnant de la diphenylurée.

En chauffant la tribromaniline avec de l'anhydride acétique, on

obtient la *tribromacétanilide* $C^6H^3Br^3.AzH.COCH^3$, sous forme d'aiguilles f. à 254° , solubles dans le benzène et l'alcool bouillant, peu solubles dans les autres dissolvants organiques. — $AzOH$ ($D=1.5$) réagit sur cette dernière à froid en donnant la *tribromonitroacétanilide* $C^6HBr^3AzO^3AzH.COCH^3$; prismes orthorhombiques f. à 229° , solubles dans l'alcool et l'acétone. — La soude concentrée la saponifie à chaud en donnant la *tribromonitraniline* correspondante sous formes d'aiguilles orangées, f. à 130° , solubles dans l'eau bouillante et les dissolvants organiques sauf la ligroïne. En chauffant une solution alcoolique de cette tribromonitraniline avec SO^4H^2 et AzO^3Na on obtient le *tribromonitrophénol*, f. à 230° .

Le *tribromophényluréthane* 1.2.4.5 préparé en chauffant une solution benzénique de tribromaniline 1.2.4.5 avec de l'éther chloro-carbonique, cristallise en aiguilles blanches f. à 101° , solubles dans l'alcool et l'eau. Il donne de la diphénylurée quand on le chauffe avec de l'aniline. — La *tribromonitracétanilide*, 1.2.4.5 obtenue comme son isomère, se présente sous la forme d'aiguilles rosées f. à 228° , solubles dans les dissolvants organiques. H^2SO^4 dilué le saponifie à chaud en donnant la *tribromonitraniline* correspondante; aiguilles jaunes f. à 130° , solubles dans les dissolvants organiques, peu solubles dans l'eau chaude. — L'action de l'éthylate de sodium sur le tribromo-1.2.4-dinitrobenzène-3.5 donne naissance au *tribromo-nitrophénétol*, $C^6HBr^3(AzO^3).OC^2H^3$; paillettes f. à 158° , solubles dans l'alcool bouillant, le benzène, le chloroforme et l'acétone. Il se forme en même temps une *bromodinitrorésorcine*, $C^6HBr(AzO^3)^2(OH)^2$ f. à 67° , dont le *dérivé barytique* se présente sous la forme d'une poudre cristalline orangée soluble dans l'eau, insoluble ou peu soluble dans les dissolvants organiques.

P. FREUNDLER.

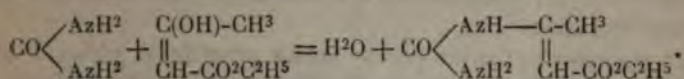
Dérivés chlorés et bromés de la β -naphtylamine; A. CLAUS et O. JACK (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 1-19; 15.1.98). — Quand on fait passer un courant de chlore dans une sol. refroidie de sulfate de β -naphtylamine dans l'acide sulfurique à 80 0/0, il se fait un dérivé dichloré, le 5.8-dichloro-2-amidonaphtalène (Claus et Philipson *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 43, p. 58). Cette base diazotée dans le chlorure cuivreux fournit le 2.5.8-trichloronaphtalène qui forme de aiguilles incolores fondant à $67-68^\circ$; il est identique à celui déjà obtenu par Armstrong et Wynne (*Chem. central bl.* 1890, 646).

Quand on traite l'(o- α) chloro- β -acétonaphtalide dissoute dan

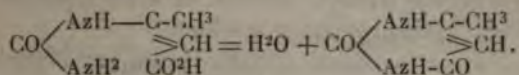
quantité d'acide cyanhydrique. L'action du chlorure de benzoyle donne naissance à une quantité notable d'acide hippurique. Cette dernière réaction paraît pouvoir être applicable au dosage de ce dérivé amidé dans le sucre de canne.

P. FREUNDLER.

Action de l'éther oxalacétique sur la guanidine et les dérivés de l'urée; J. R. MULLER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 475-506; 31.12.97). — On sait d'après les travaux de Behrend que l'urée se condense avec l'éther acétylacétique en donnant

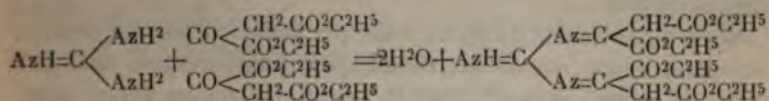


Le nouveau corps saponifié ferme la chaîne en donnant le méthyluracile, dérivé de la pyrimidine (métadiazine)



La guanidine se comporte de même et fournit le dérivé imidé correspondant. L'auteur a repris les mêmes expériences en opérant avec l'éther oxalacétique.

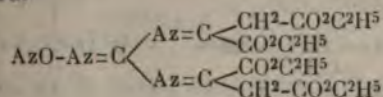
Quand on chauffe la guanidine en solution acétique avec un excès d'éther oxalacétique, on obtient un composé cristallisé, fondant à 147°, soluble dans l'acide acétique, l'alcool et l'eau, insoluble dans le benzène et l'éther, qui provient de la réaction de deux molécules d'éther sur une de guanidine



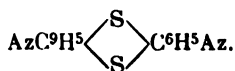
Ce composé est saponifié par l'acide chlorhydrique bouillant; on peut l'obtenir aussi en maintenant longtemps à 100° le mélange d'oxalacétate d'éthyle et de carbonate de guanidine.

L'urée, traitée de même, fournit un dérivé analogue, en prismes incolores, fondant à 104°, également décomposé par l'acide chlorhydrique bouillant.

Le premier de ces deux corps donne avec l'acide nitreux un dérivé nitrosé vrai



Action du chlorure de soufre sur les amines aromatiques; A. EDINGER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 273-283; 20.11.97). — L'auteur a montré dans un récent travail (*Bull.*, t. 48, p. 258) que l'action du chlorure de soufre sur la quinoléine fournit outre des produits de chloruration une combinaison sulfurée ($C^9H^5AzS_2$) que l'auteur nomme le *thioquinanthrène* et à laquelle il donne la constitution



Cette substance est extrêmement stable et malgré son poids moléculaire très élevé, elle est sublimable dans le vide sans altération; elle fond à 306°. L'auteur a voulu répéter les mêmes expériences sur les quinoléines substituées; mais avec l'*o.*-toluquinoléine on obtient toujours seulement des dérivés de la quinoléine, le groupe CH^3 étant enlevé dans la réaction.

Le chlorure S^2Cl^2 est chauffé à 150° au bain d'air avec la toluquinoléine; on obtient une résine noire que l'on traite par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et bouillant. Cet acide dissout un corps sulfuré, isomère de celui qu'on obtient avec la quinoléine, mais fondant au-dessus de 360°. Ce composé ne se combine pas à l'iodure d'éthyle, l'acide nitrique fumant fournit une petite quantité d'acide nicotinique, et la poudre de zinc est sans action.

Si l'on opère la réaction dans les mêmes conditions avec SCl^2 , on obtient un mélange du même produit avec une *dichloroquinoléine* en aiguilles blanches fondant à 103-104°, qui constitue l'*o.*-*p.*-*dichloroquinoléine*, il se fait aussi une *tétrachloroquinoléine* qui fond à 121° et ne se combine pas aux acides.

L'auteur a essayé des expériences analogues sur d'autres bases du même genre. L'*o.* et le *p.*-oxyquinoléine n'ont pas fourni de dérivé sulfuré, la première seulement un *dérivé chloré* fondant à 179° et la seconde un *dérivé chloré* également fondant à 187°. — L'isoquinoléine fournit une *trichloro-isoquinoléine* fusible à 124°. La pyridine n'a pas donné de produits qui aient pu être purifiés.

L. BOUYEAULT.

Action de l'alcool méthylique dans diverses conditions sur le sulfate et le nitrate de p.-diazotoluène; William E. CHAMBERLAIN (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 531-547; 14.7.97). — L'auteur a étudié la décomposition du sulfate et nitrate de p.-diazotoluène secs par l'alcool méthylique en présence de divers

agents et dans différentes conditions de température et de pression. — Avec l'alcool méthylique seul, on obtient des traces de toluène et principalement du p.-méthylanisol $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, et une petite quantité de dinitro-p.-crésol f. à $80^\circ, 5$. Ce dernier résulte probablement de l'action ultérieure de AzO^3H mis en liberté sur le méthoxy-p.-crésol. — Sous pression réduite (200 mm.), il se forme du toluène, du méthoxy-p.-toluène et du nitro-p.-crésol-1.3.4. — En augmentant la pression (1,250 mm.), on n'obtient plus de toluène. — La présence de méthylate de sodium et de potasse caustique ou carbonatée favorise au contraire la production du toluène, mais il se forme des produits goudronneux en quantité notable. — Si l'on ajoute de la poudre de Zn, on arrive au même résultat, tandis qu'avec du ZnO , on obtient un mélange à parties égales de toluène et de méthoxy-p.-toluène.

Avec le sulfate de p.-diazotoluène, les résultats sont un peu différents. — L'alcool méthylique seul donne naissance au méthoxy-p.-toluène, qu'on opère sous pression réduite ou non. — La présence de méthylate de sodium, de potasse caustique ou carbonatée et de poudre de Zn, favorise la production de toluène; avec de l'oxyde de Zn, on obtient des quantités égales de toluène et de p.-méthoxytoluène. — D'une façon générale, la décomposition est plus nette avec le sulfate qu'avec le nitrate de p.-diazotoluène. Le fait que la présence de KOH n'accélère pas cette décomposition peut s'expliquer par une transformation préalable du diazoïque en isodiazoïque.

P. FREUNDLER.

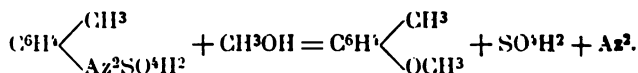
Action de l'alcool méthylique sur les sels de nitrodiazobenzène et sur les acides nitrodiazobenzéniques; George F. WEIDA (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 547-561; 14.7.97). — La décomposition du nitrate d'o.-nitrodiazobenzène par l'alcool méthylique fournit uniquement du nitrobenzène. — Le nitrate de m.-nitrosodiazobenzène se décompose plus difficilement; on obtient également du nitrobenzène avec une petite quantité de m.-nitranisol. De même, le dérivé para fournit principalement du nitrobenzène (40 0/0), ainsi qu'une quantité moindre de p.-nitranisol (17 0/0).

Le nitrate de l'acide o.-diazobenzoïque, chauffé vers 60° avec de l'alcool méthylique, le décompose en donnant principalement de l'o.-méthoxybenzoate de méthyle, ainsi que du benzoate de méthyle et de l'acide nitrosalicylique-1.2.4. — Avec le sulfate de l'acide o.-diazobenzoïque, on obtient également des éthers benzoïque et méthoxybenzoïque. — Le sulfate de l'acide m.-diazoben-

zoïque fournit dans les mêmes conditions uniquement du m-méthoxybenzoate de méthyle. — Si l'on remplace l'alcool méthylique par l'alcool éthylique, on n'obtient que du benzoate d'éthyle. — La décomposition du nitrate de l'acide p.-diazobenzoïque par l'alcool méthylique fournit du p.-méthoxybenzoate de méthyle de l'acide anisique. — Les résultats sont les mêmes lorsqu'on emploie le sulfate.

P. FREUNDLER.

Action de l'alcool méthylique sur le sulfate d'o.-diazotoluène; William BROMWELL (*Am. chem. Journ.*, t. 49, p. 569, 577; 14.7.97). — Le nitrate d'o.-diazotoluène s'obtient facilement en faisant passer des vapeurs nitreuses dans un mélange refroidi de nitrate d'o.-toluidine et d'alcool, et en précipitant le produit par l'éther anhydre. Il se présente sous la forme d'aiguilles jaunes qui détonent spontanément ou par un simple frottement. — Le sulfate est plus stable et se présente également sous la forme de fines aiguilles verdâtres. — L'alcool méthylique le décompose déjà à froid, plus rapidement à chaud, en donnant surtout du méthoxy-o-toluène ainsi qu'une petite quantité de toluène :



Le méthoxy-o-toluène. (Pinnette, *Ann. Chem.*, t. 243, p. 37), constitue un liquide mobile d'odeur agréable, presque insoluble dans H^2O . L'acide sulfurique concentré l'attaque à froid en donnant un

acide sulfoné $\text{C}^6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \diagdown \\ \text{OCH}^3 \\ \text{SO}^3\text{H} \end{array}$ qu'on purifie en le transformant en chlorure, puis en amide. — Cet acide cristallise en

aiguilles blanches, f. à 112° , très solubles dans H^2O . Le sel de Ba ($\text{C}^7\text{H}^9\text{O}.\text{SO}^3$) ^{2} .Ba.2 H^2O , cristallise en tables. Celui de Ca renferme 9 H^2O ; lamelles transparentes assez solubles dans H^2O et l'alcool. Le sel de Mg ($\text{C}^7\text{H}^9\text{O}.\text{SO}^3$) ^{2} .Mg.9 $\frac{1}{2}$ H^2O cristallise en prismes non efflorescents. — Celui de zinc renferme 6 $\frac{1}{2}$ H^2O : il est très soluble dans l'eau et se présente sous la forme de tables rectangulaires. — Le sel de cuivre ($\text{C}^7\text{H}^9\text{O}.\text{SO}^3$) ^{2} .Cu.6 H^2O cristallise en prismes verts, et celui de plomb ($\text{C}^7\text{H}^9\text{O}.\text{SO}^3$) ^{2} .Pb.6 H^2O en lamelles nacrées efflorescentes, solubles dans l'eau. — Le sel de Na renferme 5 mol. $\frac{1}{2}$ H^2O ; aiguilles transparentes qui se déshydratent à l'air sec. Celui de potassium $\text{C}^7\text{H}^9\text{O}.\text{SO}^3$.K. $\frac{1}{2}$ H^2O cristallise dans l'alcool en tables rhombiques très solubles dans l'eau. — Le chlorure obtenu en traitant le sel de Na par PCl^5 , se présente sous la

est d'une même cristalline assez soluble dans l'éther. — L'amide $\text{SO}^2\text{Ar}^{\text{H}}$ cristallise en aiguilles F. à 137° , solubles dans

— L'oxydation de cette amide au moyen de KMnO^4 en solution aqueuse fournit un acide *o*-méthoxysulfamidobenzoïque

$\begin{array}{c} \text{CO}^{\text{H}} \\ \text{OCH}^{\text{H}} \\ \text{SO}^2\text{Ar}^{\text{H}} \end{array}$ f. à 211° . Si l'on fond ce dernier avec KOH , on

obtient un acide dioxycarboxybenzoïque qui f. à 230° en se décomposant, et qui est coloré en rouge foncé par FeCl^3 . La constitution de cet acide n'a pas pu être établie.

P. FREUNDLER.

Sur l'action des alcools méthylique sur les diazo-phénols
méthylique sur les sels des chloro et bromodiazobenzènes;
par Kenneth CAMERON (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 229-251;
1898). — Le chlorhydrate de *p*-diazophénol obtenu en traitant le
chlorhydrate de *p*-amidophénol par l'alcool saturé de vapeurs ni-
treuses et par HCl , cristallise en fines aiguilles blanches peu stables.
L'alcool méthylique ou éthylique le décomposent en donnant uni-
quement du phénol, même lorsqu'on opère en présence de gaz HCl ,
 Ar^{H} , SO^2 , etc. — Le chlorhydrate d'*o*-diazophénol constitue
un précipité cristallisé très instable. Chauffé avec de l'alcool, il se
décompose en donnant uniquement du phénol. — Avec le chlor-
hydrate de *m*-diazophénol (précipité blanc très instable), les
résultats sont les mêmes. La décomposition par l'eau fournit de la
réorcin. — Les sels de chlorodiazobenzène et de bromodiazobenzène
se préparent facilement en saturant de vapeurs nitreuses,
une solution très concentrée des sels de chloraniline ou de bromo-
aniline correspondants. — Le nitrate d'*o*-chlorodiazobenzène chauffé
avec de l'alcool se décompose en donnant uniquement du benzène
chloré. Il en est de même avec le sulfate d'*o*-chlorodiazobenzène
et avec les sulfates et nitrates de *m*. et de *p*-chlorodiazobenzène.
Dans le dernier cas seulement il se forme une petite quantité de
chloronitrophénol-1.3.4. — La décomposition des sels d'*o*-bromo-
diazobenzène et du nitrate de *m*-bromo-diazobenzène fournit uni-
quement du benzène bromé, tandis qu'avec le sulfate, on obtient
un peu de bromanisol, décomposition du nitrate de *p*-bromo dia-
zobenzène fournit, outre le benzène bromé, une petite quantité de
p-bromanisol et de bromonitrophénol-1.3.4. P. FREUNDLER.

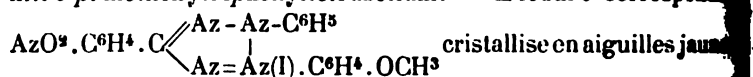
Sur les modes de formation du *p*-nitrodiphényltétrazol;
par WEDEKIND (*D. ch. G.*, t. 34, p. 473-479; 14.8.98).

— Le nitrodiphényltétrazol a été préparé par plusieurs

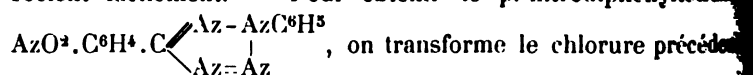
procédés : 1° à partir du *nitro-p.-méthoxyformazylbenzène*



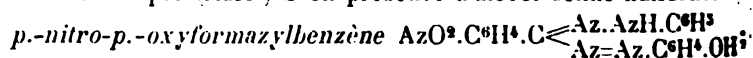
celui-ci s'obtient en condensant le chlorure de p.-diao-anisol avec l'aldéhyde p.-nitrobenzoïque en solution alcaline, aiguilles brunes f. à 199°, soluble dans le chloroforme et l'acétone en rouge foncé, dans les acides minéraux en bleu, insolubles dans l'alcool et la ligroïne. — Oxydant ce dérivé par les vapeurs nitreuses en présence d'une solution de gaz chlorhydrique on le transforme en chlorure de *nitro-p.-méthoxytriphényltétrazolium*. — L'iodure correspondant



cristallise en aiguilles jaunes f. à 168°, peu solubles dans les dissolvants organiques, soluble dans l'eau. — En chauffant l'iodure ou le chlorure avec HCl à 150° on obtient le *chlorure de p.-nitro-p.-oxytriphényltétrazolium*, sous la forme d'aiguilles jaunâtres qui fondent à 233° en se décomposant. Ce sel donne des chloraurates et des chloroplatinates cristallisés; il précipite en jaune par l'eau de Bret et se dissout en rouge dans les alcalis et les carbonates alcalins. L'eau et l'alcool le dissolvent facilement. — Pour obtenir le p.-nitrodiphényltétrazolium



, on transforme le chlorure précédent en *nitrate* au moyen de AgAzO^3 , puis on oxyde par KMnO^4 en présence de AzO^3H dilué. — Le p.-nitrodiphényltétrazolium cristallise en paillettes blanches, f. à 200°, solubles dans l'acétone. — On l'obtient également en traitant par AzO^3H concentré le p.-nitroguanylbenzène. — La réduction du chlorure de p.-nitro-oxytriphényltétrazolium par $(\text{AzII}^4)^2\text{S}$ en présence d'alcool donne naissance au

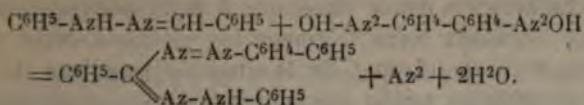


aiguilles rougeâtres, f. 194°, solubles dans les dissolvants organiques, sauf la ligroïne, dans les alcalis et dans SO^3H^2 concentré en vert foncé. — AzO^3H concentré transforme la nitro-benzylidène-amidoguanidine en un produit cristallisé qui se présente sous la forme d'aiguilles jaunes f. 249°, solubles dans H^2O bouillante.

P. FREUNDLER.

Sur le remplacement partiel d'un groupement diazoïque par l'hydrazine dans le chlorure de tétrazodiphényle; Edgar WEDEKIND (*J. ch. G.*, t. 31, p. 479-483; 14.3.98). — En faisant agir le chlorure de tétrazodiphényle sur une solution alcaline de benzylidènephénylhydrazone, l'auteur a obtenu un dérivé formazy-

lique dans lequel l'un des groupements benzéniques est remplacé par le diphényle :



Il faut admettre que l'un des radicaux diazoïques est réduit immédiatement par l'alcool. Le produit se présente sous la forme de prismes violets à reflets bronzés, f. 174°, solubles dans les dissolvants organiques sauf l'éther, l'alcool et l'acide acétique; la solution dans SO^4H^2 concentré est rouge et passe au brun lorsqu'on la chauffe. Il se forme en même temps une certaine quantité de *dimazylbenzène* $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C} \begin{cases} \text{Az=Az.C}^6\text{H}^4\text{-C}^6\text{H}^4\text{-Az=Az} \\ \text{Az-AzH.C}^6\text{H}^5\text{-C}^6\text{H}^5\text{-AzH.Az} \end{cases} \text{C}^6\text{H}^5$ f. entre 200 et 215°. — Le composé précédent a été transformé au moyen des vapeurs nitreuses en *chlorure de tétraphényltétrazolium*; aiguilles blanchâtres, f. 175°. — La décomposition du chlorure de tétrazodiphényle en solution alcoolique, à chaud, est générale. Si, en effet, on traite une telle solution par le phénol en présence d'un alcali, on obtient du *p.-phényloxyazobenzène* $\text{OH.C}^6\text{H}^4\text{-Az=Az.C}^6\text{H}^4\text{-C}^6\text{H}^5$, sous la forme d'une poudre cristalline brune, ou de paillettes bronzées (aniline) qui sont peu solubles dans la plupart des dissolvants organiques, et qui se dissolvent dans les alcalis caustiques et carbonatés en formant des sels jaunes peu solubles, et dans les acides minéraux concentrés en rouge foncé. Le phényloxyazobenzène f. vers 300° en se décomposant.

P. FREUNDLER.

Sur les iodobismuthates des bases ammoniées et des bases végétales; Albert B. PRESCOTT (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 20, p. 96-100; 20.10.97). — Ce mémoire renferme quelques remarques sans intérêt sur les propriétés et la constitution des iodobismuthates de tétraméthylammonium, de pyridine et d'atropine.

P. FREUNDLER.

Sur l'acide quinaldine-β-carbonique; A. CLAUS et E. MOMBERGER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 873-390; 4.12.97). — Les auteurs comptaient préparer à l'aide de cet acide l'acide αβ-dicarbonique, et par décomposition, l'acide quinoléine-β-carbonique, le seul acide, monocarbonique, de la quinoléine qui ne soit pas connu. Cette intention n'a pu être réalisée, l'oxydation de l'acide en question n'ayant pu être effectuée d'une manière régulière.

L'acide quinaldine- β -carbonique a été transformé en éther éthylique, et, à cet état, nitré par l'acide nitrique fumant et l'acide sulfurique. La nitration donne naissance à deux dérivés mononitrés isomères, occupant respectivement les positions ortho et ana. Quand on verse le résultat de la nitration dans l'eau, le dérivé o.-nitré se précipite, tandis que le dérivé ananitré reste en solution et est ensuite précipité par l'ammoniaque. On sépare ainsi aisément ces deux corps qui ont été chacun la matière première des recherches suivantes :

Dérivés o.-nitrés. — L'*o.-nitroquinaldine- β -carbonate d'éthyle* cristallise dans l'alcool un aiguilles d'un jaune clair, fondant à 137°. L'acide correspondant, obtenu par saponification au moyen de l'acide chlorhydrique concentré à 100°, en tube scellé, forme des lamelles jaunes, fusibles à 196°, leur *chlorhydrate* est en aiguilles jaunes fondant à 204°. Quand on le chauffe à 150° avec l'acide sulfurique à 10 0/0, il se transforme en acide carbonique et *o.-nitroquinaldine* fondant à 137°, ce qui établit sa constitution.

La réduction de l'éther o.-nitré en dérivé o.-amidé se fait avec le fer et l'acide acétique; le produit obtenu est en aiguilles d'un jaune très clair, fondant à 99°; son *chloroplatinate* cristallise avec 2H²O et se décompose à 190°; l'*iodométhylate* fond à 170° en se décomposant.

L'*acide o.-amidoquinaldine- β -carbonique*, obtenu comme l'acide nitré, est en aiguilles jaunes fondant à 230°.

La diazotation transforme l'éther o.-amidé en éther o.-chloré, en lamelles presque incolores, fondant à 92°; son *chloroplatinate* se décompose à 205°; l'*acide o.-chloroquinaldine- β -carbonique* est en aiguilles jaunes fondant à 216°.

Dérivés ananitrés. — L'*ananitroquinaldine- β -carbonate d'éthyle* est en aiguilles jaune clair fondant à 126°; son *chloroplatinate* cristallise avec 2H²O et fond à 232°; il fournit l'acide correspondant en belles aiguilles jaunes, fondant à 126°, que l'acide sulfurique étendu sous pression transforme en acide carbonique et *a.-nitroquinaldine*, fusible à 82°.

L'*éther a.-amidé* obtenu par le fer et l'acide acétique, fond à 110°; son *chloroplatinate* contenant 2H²O, fond à 224°; son *iodométhylate* à 198-200°. L'*acide correspondant* fond à 275°.

Amide de l'acide quinaldine- β -carbonique. — Quand on chauffe l'éther éthylique de l'acide quinoléine-carbonique avec de l'ammoniaque alcoolique, même à 270°, il n'y aucune action. Remplace-t-on la solution alcoolique par la solution aqueuse, on obtient seulement le sel ammoniacal et pas d'amide. On obtient cette dernière

en abandonnant à froid l'éther pendant 6 semaines avec de l'ammoniaque aqueuse; mais, dans tous les cas, l'amide est accompagnée d'une forte portion de sel ammoniacal. L. BOUVEAULT,

Sur la bromuration de l'o.-éthoxyquinoléine; A. CLAUS et H. HOWITZ (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 390-393; 4.12.97). — Si l'on traite à froid l'o.-éthoxyquinoléine dissoute dans 10 fois son poids d'acide acétique par une molécule de brome, il n'y a pas d'action, à l'ébullition il se forme un mélange de *m.-a-dibromo-o-oxyquinoléine*, fusible à 196°, et de *a-bromo-o-éthoxyquinoléine* fondant à 55°. Le chloroplatinate de cette dernière contient H²O et fond à 210-220°. Chauffée à 180°, en tube scellé, avec l'acide chlorhydrique, elle fournit l'*a-bromo-o.-oxyquinoléine* fusible à 124°.

Dissoute dans le chloroforme, l'o.-éthoxyquinoléine fournit un *bromhydrate de bromure* fondant à 75° qui, chauffé en tube scellé, fournit un mélange de o.-oxyquinoléine non bromée et monobromée. L. BOUVEAULT.

Sur les alcoylates des p.-alcoyloxyquinoléines; A. CLAUS et A. HOWITZ (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 36, p. 438-444; 31.12.97). — La p.-méthoxyquinoléine ou quinanisol de Skraup peut être obtenue par l'action de l'iodure de méthyle sur la p.-oxyquinoléine; en employant deux molécules de CH³I, on obtient directement son *iodométhylate* qui forme des lamelles jaunes contenant H²O, qui fondent à 235-240° en se décomposant.

Le *chlorométhylate* contient aussi H²O et fond à 234°. Le traitement par les alcalis sépare un produit jaune, soluble dans l'éther, que l'acide chlorhydrique transforme à nouveau en chlorométhylate. L'oxyde d'argent fournit l'hydrate d'ammonium, très soluble dans l'eau et très alcalin et formant des aiguilles rouges.

La p.-chloroxyquinoléine fournit de même un *iodométhylate* C⁹H⁶(OC²H⁵)Az.CH³I + H²O, fusible à 195-197°; le *chlorométhylate*, qui contient également H²O, se décompose au-dessus de 200°, le *brométhylate*, qui peut se former directement à partir de l'a.-p.-oxyquinoléine, cristallise avec 2H²O et fond à 211°. Le *chlorbenzylate* fond à 96°. L. BOUVEAULT.

Sur la β-naphtoquinoléine; A. CLAUS et H. BESSELER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 49-68; 7.2.98). — La β-naphtoquinoléine a été préparée par le procédé de Skraup; la meilleure température

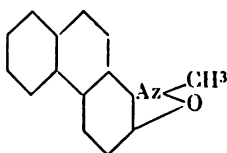
pour la réaction est 135-145°. Le mélange de β -naphthylamine et de β -naphthoquinoléine est soumis à la distillation fractionnée; la portion passant vers 340° est riche en naphthoquinoléine. On la purifie en faisant cristalliser, son sulfate dans l'alcool où il est peu soluble. La base régénérée est solide, recristallisée dans l'essence de pétrole, elle constitue des lamelles presque incolores, fondant à 94°, elle bout à 340°.

L'*iodométhylate* $C^{13}H^9AzCH_2I + 2H_2O$ peu soluble dans l'eau froide, fond à 186° en se décomposant; il est aisément transformé en *chlorométhylate* contenant aussi $2H_2O$ qu'il perd à 138-140° et fondant; sec, il fond à 236°. La solution précipitée par le bichromate de potassium donne de petites aiguilles jaunes d'un *chromate* $(C^{13}H^9Az-CH_2)^2Cr_2O_7 + 2H_2O$ qui fond à 232°. Le sulfate d'argent fournit de même le *sulfate* qui n'a pu être obtenu cristallisé.

Le *brométhylate* cristallise aussi avec de l'eau; desséché il fond à 238°; son *bichromate* contient $2H_2O$ et fond à 212°.

Le *chlorobenzylate* $C^{13}H^9Az.C^6H_5Cl + 2H_2O$ fond à 196°, son *bichromate* qui contient $2H_2O$ fond à 200°. Ce sel traité par les alcalis donne un composé qui ressemble à une base benzylidénique, car elle se dissout dans l'éther et traitée par l'acide chlorhydrique étendu, elle fournit le chlorobenzylate primitif.

Les différents halogénalcoylates de cette base, traités par l'oxyde de mercure, donnent les diverses quinolones correspondantes. La *méthyl- β -naphthoquinolone*



fond à 183°.

La β -naphthoquinoléine, bromée en solution bromhydrique fournit un dérivé β -bromé en longues aiguilles fondant à 117-118°; sa constitution a été établie par l'oxydation qui fournit un mélange d'acide β -bromoquinoléique et d'acide β -bromonicolianique. Son *iodométhylate* $C^{13}H^9BrAz.CH_2I + 1\frac{1}{2}H_2O$ fond à 225° son *chlorométhylate* à 237°.

L'acide nitrique fumant à 0°, fournit de même la β -nitro- β -naphthoquinoléine en aiguilles jaunes fondant à 165°, son *iodométhylate* contient $2H_2O$ et se décompose à 210°, son *chlorométhylate* anhydre, fond à 218°.

La β -amidonaphthoquinoléine obtenue par le chlorure stanneux l'on

158°, la diazotation la transforme dans un *phénol* fondant à 208-11°. L'*iodométhylate* de cette *amidoquinoléine* contient 2H²O et fond à 237°, le *chlorométhylate* à 256°.

L. BOUVEAULT.

Sur l'*α-naphtoquinoléine*; A. CLAUS et P. IMHOFF (*Journ. prakt. Ch.*, t. 57, p. 68-85; 7.2.98). — Cette base est obtenue dans l'oxydation de l'*α-naphtylamine* et de la glycérine à l'aide de l'*acide arsénique* en solution sulfurique. On chauffe à 150-155°. Pour l'avoir tout à fait pure on la transforme en *chromate* qu'on décompose par la soude. L'*α-naphtoquinoléine* possède une odeur agréable, elle fond à 51° et bout à 338°. Le *chlorhydrate* obtenu dans l'éther, fond à 213°, le *sulfate acide* C¹³H⁹Az.SO³H² fond à 213°, le *nitrate* en belles aiguilles soyeuses fond à 135-137°, le *bichromate* cristallise en aiguilles; le *chloroplatinate* contient 2H²O et fond à 224°.

L'*iodométhylate* est anhydre et fond à 179°, le *chlorométhylate* fond à 133°, le *bichromate* à 190°, le *sulfate* à 162°.

La *méthyl-α-naphtoquinolone* fond à 175°, son *chloroplatinate* à 265°.

La sulfonation de l'*α-naphtoquinoléine* fournit un acide *métasulfoné* qui se décompose au-dessus de 300°, il donne des sels bien cristallisés; son *éther méthylique* fond à 127°, son chlorure d'acide à 116°; sa *sulfamide* à 225°. La fusion alcaline le transforme dans la *m-oxy-α-naphtoquinoléine* qui fond en se décomposant à 270°.

La *nitro-α-naphtoquinoléine* fond à 151°, on obtient dans sa préparation un isomère fondant à 138°, dont le nitrate fond à 173°.

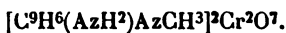
L. BOUVEAULT.

Sur la structure des deux *naphtoquinoléines*; A. CLAUS (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 85-95; 7.2.98). — Article de théorie.

L. BOUVEAULT.

Sur la *γ-amidoquinoléine*; A. CLAUS et W. FROBENIUS (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 181-204; 9.10.97). — Les auteurs préparent la *γ-amidoquinoléine* en décomposant l'amide de l'acide cinchonique par une solution d'hypobromite de potassium. Le produit de la réaction est filtré et concentré; la base cherchée cristallise par refroidissement, mêlée à du bromure de potassium dont on la débarrasse par un lavage à l'eau couramment 95 0 0. Séchée à l'air, ou cristallisée dans un dissolvant humide, cette base cristallise avec une molécule d'eau et fond à 70°. Desséchée à 100° et recristallisée dans le benzène anhydre, elle fond à 154°.

Le *chlorhydrate* $C^9H^6Az(AzH^3).HCl$ est en lamelles incolores très solubles dans l'eau ; il n'est pas fondu à 300° ; son *chloroplatinate* cristallise avec $2H^2O$, il est insoluble dans l'eau et cristallise dans l'acide chlorhydrique bouillant en petites aiguilles orangées, stables au-dessus de 300° . Le *nitrate* est en petites aiguilles fondant à 214° ; le *bichromate* $[C^9H^6(AzH^3)AzH]^2Cr^2O^7$ est en longues aiguilles presque insolubles dans l'eau froide, fusibles à 207° . L'*iodométhylate* est très soluble dans l'eau et l'alcool et fond à 224° , le *chlorométhylate* est en aiguilles incolores fusibles à 310° ; sa solution ou celle de l'iodométhylate donne, avec le bichromate de potassium, un précipité de fines aiguilles jaunes, fusibles à 225° et formées du *bichromate* correspondant



L'*iodéthylate* est en aiguilles incolores fondant à 232° .

L'*iodométhylate*, traité par Ag^2O , fournit l'hydrate d'ammonium correspondant ; sa solution aqueuse, évaporée, abandonne une masse de fines aiguilles très solubles constituées par son *carbonate* et fondant à 130° . La potasse met également l'hydrate en liberté de l'iodométhylate ; on peut l'extraire par l'éther et l'on obtient une huile que l'acide carbonique transforme dans le même carbonate fusible à 130° .

L'anhydride acétique transforme la γ -amidoquinoléine en *dérivé acétylé* presque insoluble dans l'eau froide et y cristallisant avec une molécule d'eau ; il fond alors à 90° ; le composé anhydre $C^9H^6Az-AzHCOCH^3$ fond à 176° et se sublime sans altération. Son *iodométhylate* fond à 291° en se décomposant.

En diazotant la γ -amidoquinoléine en solution chlorhydrique, on obtient la γ -*chloroquinoléine* fusible à 90° , identique au produit obtenu à l'aide de la cyanurine et de PCl^5 . En solution bromhydrique, on obtient un mélange du dérivé bromé correspondant et de β -*bromo- γ -amidoquinoléine* fusible à $202-203^\circ$. Ce dernier est dû au corps bromé mis en liberté par l'acide nitreux ; on les sépare par un courant de vapeur d'eau qui entraîne la bromoquinoléine.

La même opération faite dans l'acide iodhydrique ne donne pas trace d'iodoquinoléine, mais seulement de l'*iodamidoquinoléine* soluble dans l'eau bouillante qui l'abandonne avec une molécule d'eau ; elle fond alors à $110-120^\circ$; desséchée, elle fond à 197° .

On obtient cependant la γ -iodoquinoléine en diazotant l'amidoquinoléine dans l'acide sulfurique concentré et traitant la liqueur par l'iodure cuivreux. Elle cristallise dans l'eau bouillante en

ismes incolores, fondant à 100° en se sublimant. Le *chloroplatinate* fond à 185°, son *iodométhylate* à 251°.

Cette iodoquinoléine complète la série des 7 iodoquinoléines possibles.

α -iodoquinoléine (de l' α -chloroquinoléine).....	52-53°
β -iodoquinoléine (ioduration directe).....	62-63
γ -iodoquinoléine (γ -amidoquinoléine).....	100
Ana-iodoquinoléine (ana-amidoquinoléine).....	100
p -iodoquinoléine (p -amidoquinoléine).....	88
m -iodoquinoléine (m -amidoquinoléine).....	103
o -iodoquinoléine (o -amidoquinoléine).....	136

La nitration de la γ -amidoquinoléine ne se fait bien qu'en liqueur nitrosulfurique ; on obtient un *dérivé dinitré* fondant à 203°, dont le *chloroplatinate* fond à 218°.

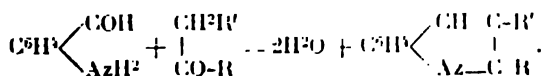
En opérant avec l'acide nitrique fumant soigneusement refroidi, on obtient un *dérivé mononitré* qui cristallise avec H²O et fond à 207°.

L. BOUVEAULT.

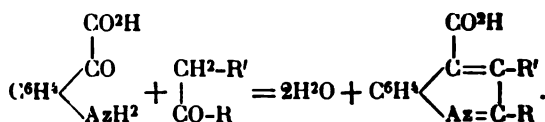
Sur l' o -amidoquinoléine ; A. CLAUS et S. SCHALLER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 204-212 ; 9.10.97). — On peut obtenir le *dérivé amidé* en chauffant l' α -chloroquinoléine, provenant du carbostyrile, avec l'ammoniaque aqueuse à 200-210° ; à une température plus basse, la réaction ne se fait pas ; plus haute, on obtient du carbostyrile qui se fait toujours plus ou moins. On purifie le produit des tubes par distillation dans la vapeur d'eau qui entraîne la chloroquinoléine inaltérée ; le mélange de carbostyrile et d' o -amidoquinoléine cristallise par refroidissement ; on les sépare par un traitement au benzène qui ne dissout que la seconde. Elle cristallise anhydre et fond à 125°. Son *chloroplatinate* cristallise avec 2H²O et forme des aiguilles orangées très solubles dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant. L'*iodométhylate* fond à 245°, le *chlorométhylate* à 265°. Ils sont saponifiés par la potasse concentrée.

L. BOUVEAULT.

Transformation de l'acide isatique en dérivés cinchoniques ; W. PFITZINGER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 283-321 ; 20.11.97). — Friedlander a montré qu'on pouvait avoir des dérivés quinoléiques par condensation de l'aldéhyde o -aminobenzéique avec les acétones de formule générale R-CO-CH²R'



L'auteur a remplacé dans cette condensation l'o.-aminobenzaldéhyde difficile à se procurer par l'acide isatique, c'est-à-dire l'isatine.



Acide α-méthylcinchoninique. — On fait bouillir au bain-marie et au réfrigérant ascendant une solution de 155 gr. d'isatine, 30 gr. d'acétone, 225 gr. d'eau et 105 ccm. de soude à 30 0/0. L'opération dure huit heures, on chasse ensuite l'acétone par ébullition à feu nu, on étend la solution de 400 ccm. d'eau et on neutralise exactement l'alcali en excès, ce qui amène la précipitation de flocons bruns qu'on filtre. On ajoute ensuite exactement autant d'acide chlorhydrique qu'il en faut pour faire passer la soude à l'état de chlorure de sodium; l'acide se précipite à l'état cristallin, on le fait recristalliser une fois dans l'eau bouillante. Il a les propriétés que lui a déjà trouvées Böttinger; il fond à 241-242° et peut se sublimer en partie. Il possède des propriétés à la fois acides et basiques; ses sels avec les acides sont dissociés par l'eau.

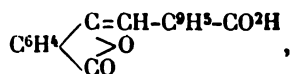
Son *chlorhydrate* est en fines aiguilles blanches, son *chloroplatinate* qui cristallise, avec 2H²O, fond à 220°; son *bromhydrate* cristallise en aiguilles contenant 2H²O; l'acide bromhydrique concentré l'abandonne en fines aiguilles contenant une seule molécule d'eau. Le *bichromate* est en prismes anhydres fondant à 100-105°; le *picrate*, en aiguilles d'un jaune verdâtre fondant à 190-191°.

Les sels alcalins sont solubles et aisément cristallisables; le *sel d'argent* est en petites aiguilles peu solubles, altérables à l'état humide par la lumière; les sels alcalino-terreux et ceux des métaux lourds sont peu solubles ou insolubles.

L'*éther éthylique* est en fines aiguilles blanches fondant à 77°, dont le *chloroplatinate* fond à 203° et le *bichromate* à 155-156°.

L'*amide* obtenu à l'aide de l'éther et de l'ammoniaque aqueuse fond à 239°; elle est assez soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide, dans l'éther; le *chloroplatinate* fond à 231-232°.

La fusion de l'acide méthylcinchoninique avec l'anhydride phtalique et le chlorure de zinc fournit une phtalone



qui fond au-dessus de 300° et se décompose à une température

se libère en perdant de l'acide carbonique et donnant la quino-
lone.

Acide α -phénylcinchoninique. — Cet acide est obtenu dans la
condensation avec l'acéto-phénone ; il est identique à celui déjà
bien par Döbner dans la condensation de l'aniline avec l'acide
pyruvique et la benzaldéhyde ; il fond à 208-209°. Le *chloropla-*
tinat est anhydre, son *picrate* contient deux molécules d'acide pour
un *Ac.* picrique ; le *sel de calcium* $(C^{16}H^{10}AzO^2)^2Ca + 2\frac{1}{2}H^2O$,
se dissout facilement dans l'eau bouillante ; le *sel d'argent*
 $C^{16}H^{10}AzO^2Ag + \frac{1}{2}H^2O$ est presque insoluble dans l'eau.

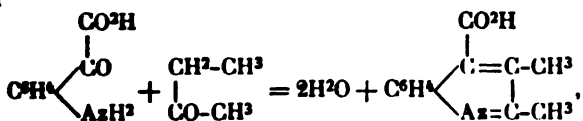
Éther éthylique fond à 50-51°, son *picrate* à 144-145°, son
chloroplatinat à 210-211°. La distillation de l'acide phénylcin-
choninique fournit l' α -phénylquinoléine fusible à 84°.

Acide α - β -diphénylcinchoninique. — Cet acide est obtenu à
partir de la désoxybenzoïne ; il fond à 290-295° et ne possède pas de
propriétés basiques. Son *picrate* fond à 236°. Le *sel de sodium*
 $C^{22}H^{14}AzCO^2Na + 8H^2O$ cristallise aisément dans l'eau bouillante ;
le *sel de calcium* $(C^{22}H^{14}AzO^2)^2Ca + 9H^2O$ est moins soluble, le
sel d'argent est anhydre. Cet acide se décompose par la chaleur en
acide carbonique et α - β -diphénylquinoléine, qui bout à 310° sous
v. mm. et fond à 90-91°.

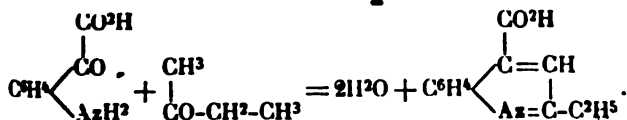
Le *chloroplatinat* de cette base est anhydre, son *picrate* fond à
223-224°, son *iodométhylate* à 231°. Le *chlorométhylate* fournit un
picrate fondant à 223-224° et un chloroplatinat anhydre.

La condensation de l'acide isatique avec l'acide pyruvique four-
nit l'acide quinoléine- α - γ -dicarbonique déjà obtenu par Döbner et
Peters, il fond à 245°, le chauffage le décompose en acide carbo-
nique et en cinchoninique.

La méthyléthylcétone se condense aussi avec l'acide isatique ; il
est intéressant de savoir si cette condensation se fait suivant le
schéma



ou suivant :



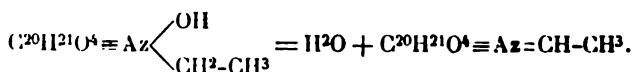
C'est la première équation qui a été vérifiée, car l'acide qui

est fourni est bien l'acide α - β -diméthylcinchoninique; il fond au-dessus de 310° (tandis que l'acide α -éthylcinchoninique fond à 170° et se décompose à la distillation en donnant le α - β -diméthylquinoléine fusible, à 68-69°.

La condensation avec l'éther acétylacétique donne naissance à l'acide *quinaklinedicarbonique*, qui cristallise avec une molécule d'eau et fond après dessiccation à 236-237°.

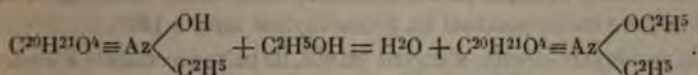
L'acide p.-méthylisatique se prête à des condensations analogues; avec l'acétone, il fournit un acide *p.- α -diméthylcinchoninique*, qui fond à 261° et dont le *chloroplatinate* fond à 243-244°; sa distillation fournit la *p.-méthylquinoléine*, fusible à 57°. L. BOUVEAULT.

Sur les alcoylates de papavérine; A. CLAUS et O. KASSNER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 321-344; 20.11.97). — Dans un précédent mémoire (*Bull. t. 12*, p. 109), l'auteur a indiqué que le brométhylate de papavérine, traité par un excès d'une solution aqueuse d'un alcali, donne naissance à une substance cristalline jaune, soluble dans l'éther, qui se dissout dans l'eau en donnant l'hydrate d'éthylpapavérinium. On obt. ainsi très facil. une solution aqueuse de cet hydrate, solution incolore; mais on a beaucoup de peine à en extraire l'hydrate à l'état cristallisé, car quand on veut évaporer la solution, on voit la substance jaune se reformer. Cette substance jaune est un composé très singulier, produit par déshydratation de l'hydrate d'ammonium quaternaire, dans lequel l'azote, quoique pentatomique, est réuni à l'atome decarbone du groupe éthyle par une double liaison. La formation de ce composé, que l'auteur nomme *base éthylidénique*, est exprimée par le schéma



L'auteur a reconnu que cette propriété était générale pour tous les dérivés halogénalcoylés de la papavérine et il a pu, à l'aide des produits de deshydratation, aisés à obtenir par les alcalis forts, préparer les hydrates d'ammonium quaternaires. Le produit de déshydratation est dissous dans l'éther, la solution éthérée lavée à l'eau pure pour enlever toute trace d'alcali, puis additionnée d'un grand excès d'éther absolu, séché sur le sodium. L'hydrate d'ammonium, soluble dans l'éther aqueux, mais insoluble dans l'éther anhydre, se précipite sous forme de petits cristaux blancs. Si l'on opère sa solution dans l'alcool absolu, au lieu d'opérer dans l'éther, le produit de déshydratation donne une solution jaune, qui devient

incolore quand on ajoute la quantité d'eau théorique; mais la solution alcoolique contient non pas de l'hydrate, mais bien l'alcoolate d'ammonium quaternaire, fait par la double décomposition :



Le chlorure de benzyle se combine à la papavérine pour donner un *chlorobenzylate* qui se comporte comme l'iodoéthylate. La *base benzylidénique* obtenue par l'action de la potasse est en petites aiguilles soyeuses jaunes fondant à 130°. En traitant cette combinaison benzylidénique par l'éther, on obtient l'hydrate correspondant sous forme de petits cristaux incolores très instables.

Quand on laisse évaporer à l'air la solution étherée de la base benzylidénique, les cristaux jaunes qui se séparent sont accompagnés d'aiguilles soyeuses incolores; cette réaction, qui ne se produit pas dans les cristallisations de ce produit, dans l'alcool bouillant est due à des phénomènes d'oxydation à l'air. Il se développe en même temps une odeur très agréable qui rappelle celle du géranium. La nouvelle substance, recristallisée dans l'alcool chaud, forme des aiguilles soyeuses, fondant à 165°. On peut l'obtenir directement en décomposant le chlorobenzylate par la soude et abandonnant pendant quelques jours à l'air le précipité jaune de la base benzylidénique; on perçoit encore l'odeur spéciale. Le nouveau produit complètement dénué de propriétés alcalines a pour composition $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{AzO}^3$.

Dérivés du bromopropylate de papavérine. — Ce sel, traité par la soude, fournit sans difficulté la combinaison propylidénique, qui est huileuse. Si l'on dissout cette huile dans l'alcool et qu'on y ajoute l'eau nécessaire, le liquide se décolore en prenant une réaction fortement alcaline; le corps jaune, de même que la solution incolore, traités par l'acide chlorhydrique, fournissent le chloropropylate de papavérine. Le procédé, décrit plus haut, permet d'obtenir l'hydrate à l'aide du dérivé benzylidénique; il forme de petits cristaux incolores, extrêmement solubles dans l'eau. On obtient aussi facilement l'alcoolate fondant à 137°. Le *chloropropylate* fond à 80°.

Quand on essaie de préparer l'hydrate par la méthode classique, au moyen de l'oxyde d'argent, on obtient une solution aqueuse très alcaline, mais dont il est impossible de l'extraire; il reste un résidu brun qui est dû sans doute à une altération par oxydation. La ba-

ryte se comporte comme les alcalis forts et donne la base deshydratée.

En traitant le bromopropylate par le bichromate de potassium on obtient des cristaux peu solubles de bichromate de la base. Le bichromate correspondant au brométhylate fond à 139°.

En employant le sulf. d'argent on obt. de même le sulfate d'ammonium quaternaire; tous ces sulfates sont des sels cristallisables, mais extrêmement hygroscopiques, celui du propylpapavérinium cristallise avec 2H²O et fond à 126°.

Si l'on décompose ces sulfates par la baryte, on obtient toujours la base deshydratée; mais avec la litharge, on peut obtenir un mélange de l'hydrate et de son produit de deshydratation qu'on sépare par l'éther. Si l'on fait la décomposition au sein de l'alcool, on obtient non pas l'hydrate, mais l'alcoolate d'ammonium quaternaire.

Alcoylates de papavéroline. — Quand on traite les alcoylates de papavérine par l'acide chlorhydrique en tube scellé, on détruit les 4 groupes méthoxyles qui se trouvent dans la papavérine et l'on obtient les alcoylates correspondants de papavéroline.

Le chlorobenzylate de papavéroline $C^6H^{13}O^4 \equiv Az \begin{matrix} C^7H^7 \\ Cl \end{matrix} - 2H^2O$ fond à 158°; le chlorométhylate fond à 235°, le chloréthylate à 215°, le bromopropylate à 140° et l'iodométhylate à 77°. L. BOUVEAULT.

Sur l'isomérisation de la dihydrocarvone en carvénone; L. KONDAKOFF et T. GORBUNOW (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 248-257; 9.10.97). — Le même mémoire a paru également dans le journal russe et a été extrait au *Bulletin* (t. 42, p. 107).

L. BOUVEAULT.

Sur les composants de l'essence de roses et de diverses essences; J. BERTRAM et E. GILDEMEISTER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 506-515; 31.12.97). — Les auteurs protestent contre divers mémoires de M. Erdmann qui prétend donner au géraniol (lémonol) le nom de rhodinol; ils ajoutent que le géraniol préparé à l'aide de sa combinaison avec le chlorure de calcium ne contient pas trace de chlore et bout à 110-111° sous 10 cm. et non pas à 110°,5 sous 16 cm.

Les auteurs admettant les résultats des travaux de Barbier et Bouveault et de Tiemann et Schmidt, résument ainsi la question :

Le rhodinol d'Eckart est un mélange de 20 à 25 0/0 de citron-

ellel (1) (rhodinol) et
rhodinol de Barbier et
rhodinol de Erdmann
ol); le rhodinol de Tiemann
gauche (2).

de 75 à 80 0/0 de géraniol (lémonol); le
Bouveault est identique au citronnellol; le
et Huth, n'est autre que le géraniol (lémo-
mann et Schmidt constitue le citronnellol

L. BOUVEAULT.

Sur la question du rhodinol, T. POLECK (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 515-520; 31.12.97). — L'auteur rappelle que c'est dans son laboratoire qu'Eckart a étudié l'essence de roses et Semmler le géraniol de l'essence d'*andropogons schœnanthus*. Il considère le rhodinol d'Eckart, comme une espèce chimique de formule $C^{10}H^{18}O$, prétend qu'on n'a pas le droit de donner le nom de rhodinol à une autre substance, ni de donner le nom de géraniol au corps qui se trouve être le plus abondant dans l'essence de roses.

L. BOUVEAULT.

Dérivés halogénés de l'albumine; F. BLUM et W. VAUBEL (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 393-397; 4.12.97). — En traitant divers corps albuminoïdes par les halogènes, les auteurs ont obtenu des produits qui ne contiennent plus de soufre et qui, en revanche, contiennent une notable proportion d'halogène (jusqu'à 10 0/0 d'iode). Certains de ces corps sont solubles dans l'alcool.

L. BOUVEAULT.

Sur la chaux sodée blanche; Cl. LAGEMAN (*Zeit. anal. Ch.*, t. 37, p. 181; 3.98). — L'auteur annonce qu'il a préparé et mis dans le commerce de la chaux sodée parfaitement blanche, sans indiquer d'ailleurs son procédé.

G. WYROUBOFF.

Action de l'acide sulfurique concentré sur le gaz d'éclairage; P. FRITSCHÉ (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 258-265; 9.10.97). — Quand on lave le gaz d'éclairage à l'acide sulfurique concentré, il se forme un mélange d'une huile et d'une résine brune. Cette dernière se transforme peu à peu en charbon; elle est due à des constituants du gaz qui se résinifient déjà au contact de l'acide

(1) Les auteurs, sur la foi de Tiemann et Schmidt, confondent le rhodinol $C^{10}H^{18}O$ découvert par Barbier et Bouveault dans les essences de pélargonium et de roses avec le citronnellol, obtenu par Dodge dans la réduction du citronnellol. Cette assertion est en contradiction avec de nombreuses expériences.

(2) Les auteurs pourraient ajouter que le rhodinol du pélargonium de Barbier et Bouveault, est comme celui d'Eckart un mélange de rhodinol $C^{10}H^{18}O$ et de géraniol (lémonol) avec une teneur plus forte en le premier.

sulfurique étendu. Pour s'en débarrasser, on fait barboter le gaz d'abord dans de l'acide à 62-64° Baumé où se déposeront toutes ces résines et, ensuite, dans l'acide concentré. L'acide contient alors, partie en solution, partie en suspension, un corps liquide qu'on sépare en l'étendant convenablement. Si on lave cette huile à l'eau, une partie se dissout en la colorant en vert; un excès d'eau, ajouté à la solution aqueuse, en reprécipite l'huile. M. Berthelot, qui fit le premier ces remarques (*C. R.*, t. 82, p. 871), obtint, avec 100 mètres cubes de gaz, 25 cc. d'huile qui bouillait de 80 à 320°, dans laquelle il caractérisa 6 corps différents qu'il put analyser. C'étaient d'après lui des produits de condensation des carbures acétyléniques contenus dans le gaz, l'acide sulfurique agissant seulement comme condensant.

L'auteur a repris ces recherches d'abord sans rien changer au mode opératoire; il a traité des gaz de provenances différentes et a obtenu une quantité de produits de condensation beaucoup plus forte, de 5 à 15 cc. par mètre cube. L'huile ainsi obtenue s'est bien comportée de la même manière, avec cette seule différence que de 200 à 220°, il passe un produit cristallisable qui n'a pas encore été déterminé.

Pour avoir plusieurs kilos de cette substance, l'auteur lave son gaz d'éclairage avec de l'huile pour le purger du benzène; il le débarrasse également du sulfure de carbone, puis il le traite par l'acide sulfurique dans un autoclave en fer sous une pression de 4 atmosphères. Le liquide est fortement agité pour avoir une absorption aussi complète que possible.

L'huile, séparée de la solution sulfurique étendue, abandonnée pendant longtemps dans un endroit frais, a déposé de beaux cristaux dont on a pu séparer une partie de l'huile qui les imprègne. Ces cristaux sont recristallisés dans l'eau bouillante où ils sont peu solubles; ils constituent le sel ferreux d'un acide sulfonique et leur formation est due au fer de l'autoclave où s'est faite la réaction. L'huile brune, qui contient beaucoup d'acide sulfurique libre, est lavée avec la lessive de soude en léger excès qui dissout cet acide et laisse une huile neutre.

La solution alcaline, fortement concentrée, cristallise; les cristaux blancs ainsi obtenus sont recristallisés une seconde fois dans l'eau, où ils sont peu solubles. On les purifie complètement en les transformant en sel de cuivre par double décomposition avec le sulfate. Ce sel forme de beaux cristaux verts, de composition $(C^{15}H^{25}SO_4)_2Cu$.

L'acide libre, obtenu par l'action de H^2S sur le sel de cuivre, est

formé de petits cristaux blancs très solubles, même dans l'eau froide; il est doué de propriétés acides très fortes. Il est extrêmement stable et n'est pas altéré par l'acide sulfurique concentré et chaud. Il décompose le sel marin et met l'acide chlorhydrique en liberté. Ses sels alcalins ont les propriétés des savons; leurs solutions moussent fortement; elles émulsionnent les graisses et dissolvent abondamment les phénols.

Le *sel ammoniacal* cristallise avec $2\text{H}_2\text{O}$, il est en aiguilles soyeuses assez solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude. Le *sel de sodium* cristallise avec $6\text{H}_2\text{O}$; il est moins soluble que le précédent. Le *sel de calcium* est peu soluble et obtenu par double décomposition.

Cet acide a la composition d'un acide sulfoné dérivé d'un corps $\text{C}^{15}\text{H}^{26}\text{O}$, isomère du camphre de cèdre. Il est accompagné d'autres acides sulfonés dont les sels de sodium sont plus solubles, ce qui rend leur isolement plus difficile.

L. BOUVEAULT.

Recherches sur le masut (Mazout); N. KROMER (*Zeit. anal. Ch.*, t. 37, p. 176-181; 3.98). — On désigne en Russie sous ce nom les résidus de la distillation du pétrole qui servent de combustibles, principalement pour les bateaux à vapeur circulant sur le Volga. Ces résidus renferment parfois de notables quantités de carbures volatils et occasionnent de graves accidents. L'auteur a analysé à ce point de vue 100 échantillons de provenances diverses et donne un tableau résumant l'ensemble des résultats. 30 0/0 de ces échantillons se sont trouvés impropres à l'usage auquel on les destinait.

G. WYROUBOFF.

Recherches sur les manchons à incandescence; N. HINTZ et H. WEBER (*Zeit. anal. Ch.*, t. 37, p. 94-111; 2.98). — Nombreux essais relatifs à l'influence que les diverses terres mélangées à la thorine exercent sur l'intensité de la lumière émise. Il résulte de ces essais : 1° que des quantités allant jusqu'à 1 0/0 de ZrO , LaO , YO n'augmentent pas la lumière émise par la thorine pure, et tendent même à la diminuer; 2° que l'addition de YO diminue la résistance des manchons; 3° que la présence même de faibles quantités de CaO (0.5 0/0) rétrécit les manchons, surtout en longueur; 4° que le néodidyme à 1 0/0 augmente un peu l'intensité de la lumière émise par ThO , mais les manchons n'en renfermant que 0.1 à 0.2 0/0 sont déjà légèrement colorés en brun. (Cette dernière conclusion est incompréhensible, car on sait que l'oxyde de néodidyme est blanc bleuâtre et que la couleur brune appartient

au praséodidyme; les auteurs se servaient probablement de l'ancien didyme de Mosander.)

Les auteurs ont essayé également le procédé de dosage du cérium récemment proposé par Knorre (*Zeit. Ang. Ch.*, 1897) et qui consiste à oxyder le cérium en solution sulfurique au moyen du persulfate ammonique, de le réduire par H_2O^2 de titre connu et déterminer au permanganate la quantité de H_2O^2 restante. La méthode leur paraît donner, entre des mains exercées, des résultats satisfaisants.

G. WYROUBOFF.

Sur une réaction délicate pour déceler la présence des matières azoïques jaunes dans les colorants employés pour teindre les graines, etc.; Joseph F. GEISLER (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 20, p. 110-113; 5.1.98). — L'auteur se sert de la terre de Fuller (Fuller's earth) pour déceler les azoïques qu'on emploie pour colorer frauduleusement l'oléomargarine et d'autres produits analogues; il se produit toujours dans pareil cas un précipité rouge-violet qui est décoloré par l'alcool et qui se dissout en rouge foncé dans SO^2H^2 concentré; la couleur rouge reparait lorsqu'on étend d'eau. 1/200^e de milligr. d'azoïque peut être décelé par ce procédé.

P. FREUNDLER.

Méthode de détermination de la qualité des farines; V. VERDRODI (*Zeit. anal. Ch.*, t. 37, p. 87-92; 2.98). — L'auteur avait proposé en 1893 une méthode fondée sur le dosage des cendres que la farine laisse après calcination. Pour répondre aux critiques adressées à cette méthode, il a entrepris la comparaison de 56 farines de provenances différentes et commercialement classées dans un certain ordre; 71 fois sur 100, le classement d'après la quantité de cendre s'est trouvé identique au classement commercial.

G. WYROUBOFF.

Sur le dosage de la graisse et de la caséine dans les excréments; E. E. SMITH (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 20, p. 101-102; 15.10.97). — L'auteur critique la méthode employée par différents auteurs pour doser les matières grasses dans les selles des malades.

P. FREUNDLER.

L'examen des fromages au point de vue de leur teneur en graisses étrangères (fromages artificiels). Détermination de l'eau et des graisses dans le fromage; A. DEVARDA (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 751-767; 12.97). — Ce travail a été surtout entrepris

en vue du développement de l'industrie des fromages artificiels qui contiennent toujours de grandes quantités de graisses. Pour arriver à une détermination exacte de la quantité de graisses, l'auteur propose de traiter 50-100 gr. de fromage coupé en petits morceaux par 50-80 cc. d'eau et 100-150 cc. d'éther; on ajoute 2 gouttes de phénolphtaléine.

Le tout est fortement remué et additionné de lessive de potasse jusqu'à réaction alcaline. On évite ainsi d'entraîner dans l'extrait alcoolique les divers acides organiques qui peuvent y être solubles.

Pour le dosage de l'eau, l'auteur recommande de n'opérer la dessiccation ni à 100° ni à 40° dans le vide, car, dans ces conditions, on perd une certaine quantité d'acides volatils. On sèche pendant 24-36 heures dans le vide, à la température ordinaire; presque toute l'eau est ainsi éliminée. On termine en chauffant pendant 2-3 heures à 100°.

G. WYROUBOFF.

Recherche et détermination de la saccharose dans les vins;

A. BORNTTRAGER (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 767-776; 12.97). — L'auteur cite quelques essais qui montrent que les procédés qu'il a indiqués (*Zeit. ang. Ch.*, 1891, p. 340) donnent des résultats très satisfaisants.

G. WYROUBOFF.

Une nouvelle méthode de titrage pour la détermination des sucres qui réduisent la liqueur de Fehling; RIEGLER (*Zeit. anal. Ch.*, t. 37, p. 22-25; 1.98). — On détermine le titre de la liqueur cuivrique en la traitant par IK et un peu de SO_4H_2 concentré et titrant I à l'hyposulfite. On ajoute alors à un certain volume de cette liqueur la liqueur sucrée à analyser, on fait bouillir, on sépare le précipité par le filtre et on le lave. Dans la liqueur filtrée CuO est dosé comme précédemment. L'auteur recommande de prendre 10 cc. de la solution cuivrique ($34\text{gr},64 \text{ SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et 500 cc. H_2O), 10 cc. de solution tartrique (173 gr. sel de Seignette et 500 cc. H_2O), 2 cc. SO_4H_2 concentré, 30 cc. d'eau, 10 cc. de la liqueur à analyser qui ne doit pas contenir plus de 1 0/0 de sucre et 1 gr. IK. Les résultats sont très exacts.

G. WYROUBOFF.

Sur la détermination du sucre et les essais polarimétriques des vins doux; A. BORNTTRÄGER (*Zeit. anal. Ch.*, t. 37, p. 145-172; 3.98). — Ce long mémoire n'est qu'un résumé des mémoires antérieurs de l'auteur et un historique des travaux les plus récents sur ce sujet.

G. WYROUBOFF.

De l'influence de quelques médicaments sur l'analyse de l'urine; Bruno BARDACH (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 776-785; 23.10.97). — 1° La présence des nitrates dans l'urine diminue notablement la quantité d'azote qu'on trouve d'après le procédé de Kjeldahl, ce qui tient à ce que l'action de SO_4H^2 donne naissance à N^2O^3 qui, réagissant sur l'urée, dégage Az. Pour doser l'azote total, il faut commencer par réduire les composés nitriques par Fe^{2+} (0.5, 3) et NaOH ($D=1.34$) pour 10 cc. d'urine. On dose alors par le procédé Kjeldahl;

2° La présence de KCl et de ClAzH^4 influe beaucoup sur le dosage de l'urée par le procédé Liebig;

3° La présence de la lysidine et de la pipérazine et de H_2N n'influent pas sur le dosage de l'acide urique. G. WYROUBOFF.

Sur la sensibilité relative des plantes à l'acidité du sol; Walter MAXWELL (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 20, p. 103-107; 23.10.97). — L'auteur a étudié l'action de quantités variables d'acide citrique sur la croissance d'une série de plantes (crucifères, légumineuses, graminées). Le résultat de ces recherches est le suivant : lorsque le sol est acide au papier de tournesol, il est nécessaire d'ajouter de la chaux éteinte pour neutraliser cette acidité.

P. FREUNDLER.

Sur les méthodes et les dissolvants à employer pour doser les éléments du sol propres à servir de nourriture aux végétaux; Walter MAXWELL (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 20, p. 107-110; 23.10.97). — Il résulte de toute une série de considérations, qui sont développées dans le mémoire original, que seuls les acides carbonés et amidés peuvent être employés pour doser les quantités assimilables par les plantes dans un sol quelconque.

P. FREUNDLER.

Détermination colorimétrique de la fumée; P. FRITSCHÉ (*Zeit. anal. Ch.*, t. 37, p. 93-94; 2.98). — On fait passer par aspiration 10-20 litres de fumée à travers un tube contenant 2 gr. de cellulose en poudre très fine. On délaie la poudre dans 200 cc. d'eau, on remue énergiquement et l'on compare la couleur grise du liquide à une échelle préalablement dressée en mélangeant à 2 gr. de cellulose 5, 10, 15 mgr. de suie, en étendant de 200 cc. d'eau et en dessinant à l'encre de chine les couleurs de ces divers liquides.

G. WYROUBOFF.

De la détermination simultanée du carbone et de l'azote par combustion dans le vide; K. A. MÖRNER (*Zeit. anal. Ch.*, t. 37, p. 1-21; 1.98). — L'auteur donne des détails circonstanciés sur le mode opératoire du procédé de combustion avec CuO dans le vide, proposé par Klingemann (*Ann. Chim. Phys.*, t. 275, p. 92-102). Ce procédé revient à recueillir les gaz et à faire leur analyse par les méthodes connues. Il cite un grand nombre d'analyses de corps très divers pour indiquer le degré de précision qu'on peut obtenir. Du tableau dans lequel il résume ses analyses, il ressort que pour CO², les écarts oscillent entre +2.5 0/0 et -1.1 0/0; pour Az, entre +2.3 0/0 et -1.4 0/0. Le grand avantage de cette méthode, c'est qu'elle n'exige qu'une très petite quantité de matière — 0^{sr},09-0^{ce},1 au plus.

G. WYROUBOFF.

Contribution à l'étude de la précipitation des substances protéiques; H. SCHJERNING (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 643-663; 10.11.97). — Ce mémoire contient la continuation des recherches de l'auteur antérieurement publiées (*ibid.*, t. 36, p. 286). Il fonde une méthode de séparation des diverses substances albuminoïdes contenues dans le blanc d'œuf, la bière, les divers extraits de viande, etc., sur leur précipitation au moyen du chlorure d'étain, de l'acétate de plomb, de l'acétate de fer, de l'acétate d'urane, auxquels on ajoute une certaine quantité, variable suivant les cas, de phosphate de soude et de SO⁴Mg + ac. acét. On calcule alors, d'après le procédé antérieurement indiqué par l'auteur, la teneur des diverses albumines. La méthode elle-même est basée sur des hypothèses dont il est difficile de reconnaître la légitimité, et les résultats analytiques ne sont contrôlés par aucun autre procédé de dosage.

G. WYROUBOFF.

Nouvelles contributions à la précipitation des substances protéiques; H. SCHJERNING (*Zeit. anal. Ch.*, t. 37, p. 73-87; 2.98). — Continuant ses recherches antérieures, l'auteur arrive à ce résultat que les sels de métaux chimiquement voisins précipitent la même quantité d'azote, d'où il tire cette conclusion que chaque groupe de métaux précipite une substance albuminoïde particulière. Il cite à l'appui un grand nombre d'essais sur les sulfates de Mg, Zn, Co, Ni, Fe, Mn, sur les acétates de Fe²O³, Mn²O³, les chlorures de Pb et Sn. Les tableaux qui résument ces essais montrent, en effet, que la quantité de Az en centièmes de Az total reste sensiblement la même pour chaque groupe de sels analogues, mais les diverses substances précipitées n'ont été ni examinées qualitativement ni analysées.

G. WYROUBOFF.

Sur un appareil pratique et commode pour la détermination des points d'ébullition des liquides peu volatils ou très volatils; Harry C. GONES (*Am. chem. Journ.*, t. 49, p. 581-597; 14.7.97). — Cet appareil, qui est décrit en détail dans le mémoire original, présenterait, d'après l'auteur, les avantages suivants : réduire au minimum l'influence de la radiation ; empêcher le contact du dissolvant condensé et froid avec le thermomètre ; éviter l'emploi d'un manchon de vapeur ; être d'une construction simple et d'un emploi facile.

P. FREUNDLER.

Sur un système pratique de générateur à gaz; Théodore William RICHARDS (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 189-195; 24.3.98). — L'auteur décrit un certain nombre de générateurs à gaz qui sont représentés dans le mémoire original, mais qui ne constituent que des modifications des appareils usités actuellement.

P. FREUNDLER.

Appareil pour l'extraction des liquides; A. WROBLEWSKY (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 671-674; 10.11.97). — Une figure jointe au texte donne les détails de l'appareil, qui semble plus avantageux que l'appareil de Soxhlet; il permet, en effet, de prélever pendant l'opération même des prises d'essai.

G. WYROUBOFF.

Thermo-régulateur; FRIEDRICH (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 674; 10.11.97). — Ne se distingue que par quelques détails des appareils de même genre généralement employés.

G. WYROUBOFF.

Appareil à mélanges; J. J. L. van RIJN (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 674-676; 11.12.97). — L'appareil fonctionne à la main et peut contenir plusieurs vases à la fois. Une figure jointe au texte en fait comprendre le mécanisme.

G. WYROUBOFF.

Une petite pipette; J. LOCZKA (*Zeit. anal. Ch.*, t. 37, p. 28-30; 1.98).

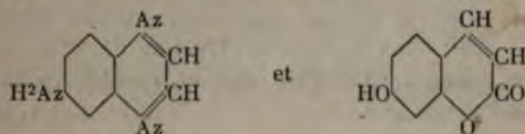
G. WYROUBOFF.

Entonnoir permettant d'évaporer le liquide; S. BOSNIAKOVIC (*Zeit. anal. Ch.*, t. 37, p. 30-31; 1.98). — Cet entonnoir en forme de boule et dans lequel la filtration se fait sur de l'amiant ou du coton de verre, peut servir, lorsqu'on l'incline, à opérer la précipitation ou à chauffer et évaporer le liquide.

G. WYROUBOFF.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Fluorescence et constitution chimique; Richard MEYER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 510; 28.3.98). — L'auteur a cherché récemment à considérer à un point de vue général les nombreuses observations connues sur les corps fluorescents. Il résulte de cette recherche que la fluorescence des composés organiques, de même que la couleur, dépend de la présence dans leur molécule de groupes atomiques bien déterminés, pour lesquels l'auteur a proposé le nom de « fluorophores »; mais il en résulte aussi que la présence seule de ces groupes fluorophores n'est pas suffisante, encore faut-il qu'il soient placés entre d'autres atomes complexes plus denses. La substitution, l'isomérisie, le dissolvant même jouent un rôle important dans la manifestation de la fluorescence. L'auteur, après avoir relevé les fausses interprétations renfermées dans un mémoire de Paulewski sur ce même sujet [*Bull.* (3), t. 20, p. 380], parle de deux cas qui, sans être en contradiction avec ses conclusions, pourraient cependant paraître étonnants. Il s'agit de la 3-aminoquinoxaline et de l'ombelliférone :



les solutions de ces deux composés sont fluorescentes; le premier renferme comme fluorophore un groupe azinique, le second un groupe rappelant le noyau pyronique; mais, dans ces deux combinaisons, le noyau n'est réuni que d'un côté à un noyau benzénique. D'autre part, les substances mères de ces deux composés, la quinoline et la coumarine, ne sont pas fluorescentes; cependant, en général, la fluorescence est affaiblie par les substitutions, d'où il résulte que les substances mères doivent être, dans les mêmes conditions, plus fluorescentes que leurs dérivés. Cette exception a frappé l'auteur, qui en a cherché l'explication; sans l'avoir encore trouvée, il signale cependant le fait qu'une solution alcaline de coumarine devient à la longue fluorescente. On trouvera encore, dans le mémoire que nous résumons brièvement, la description d'un appareil destiné à la démonstration des phénomènes de fluorescence.

F. REVERDIN.

Sur les phénomènes lumineux dans la cristallisation; E. BANDROWSKY (*Zeit. physik. Ch.*, t. 17, p. 234). — L'auteur a repris l'étude des conditions dans lesquelles se produit le dégagement de lumière observé par H. Rose dans la cristallisation de l'anhydride arsénieux au sein de l'acide chlorhydrique et dans celle du sulfate de potassium et de sodium au sein de l'eau. Pour la première cristallisation, il est parfaitement indifférent qu'on parte de As_2O_3 cristallisé ou amorphe (contrairement à l'opinion de Rose) mais il faut que HCl ne soit ni trop concentré, ni trop étendu. Le phénomène est le plus brillant lorsqu'on dissout 1 p. de As_2O_3 dans 10 p. de HCl à 10-12 0/0. Quant à la cristallisation lumineuse du sulfate sodico-potassique, elle se produit à coup sûr si l'on fait d'une sol. de $2\text{SO}_4\text{K} + \text{SO}_4\text{Na}$ et cette formule exprime la composition des crist. qui se déposent.

L. BOURGEOIS.

Peroxyde d'ammonium; P. MELIKOFF et L. PISSARJEWSKY (*D. ch. G.*, t. 31, p. 152; 14.2.98). — En ajoutant à une solution éthérée de H_2O_2 un excès d'une solution d' AzH_3 dans l'éther, puis refroidissant par un mélange de CaCl_2 + neige, il se précipite des cristaux de $(\text{AzH}_4)_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ce composé est instable; à la température ordinaire il se dissocie d'abord en $\text{AzH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, puis se décompose en dégageant O.

L'alcool à -30° le dissout sans décomposition sensible. Il est insoluble à -30° dans la ligroïne. L'action de KOH donne K_2O_2 et AzH_3 se dégage. $(\text{AzH}_4)_2\text{O}_2$ dissout l'acide perurannique en donnant $(\text{AzH}_4)_2\text{O}_2 \cdot \text{UO}_4$.

A. GUNTZ.

Sur le peroxyde d'ammonium; P. MELIKOFF et L. PISSARJEWSKY (*D. ch. G.*, t. 31, p. 446; 14.3.98). — En mêlant deux solutions de H_2O_2 et AzH_3 dans l'éther refroidies toutes deux à -40° , il se forme une masse cristalline dure, très adhérente aux parois du vase. Lavé à l'éther, refroidi puis desséché sur plaque poreuse, ce précipité a pour formule $(\text{AzH}_4)_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$. Il est formé par des cristaux appartenant au système cubique, se décomposant lentement à -40° en $\text{AzH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, rapidement à la température ordinaire en $\text{AzH}_3 + \text{O}$. Ce composé est partiellement dissocié par l'eau.

A. GUNTZ.

Action de l'hydrogène arsénié sur le bichlorure de mercure; A. PARTHEIL et E. AMORT (*D. ch. G.*, t. 31, p. 594; 28.3.98). — AsH_3 , en réagissant sur HgCl_2 dissous dans l'eau ou dans l'alcool, donne d'abord un précipité jaune $\text{AsH}(\text{HgCl})_2$ qui se transforme

ensuite en un corps brun $\text{As}(\text{HgCl})^3$ qu'un excès d' AsH^3 amène à l'état de As^3Hg^3 :



Sur des fluosulfates et fluophosphates de potassium et de rubidium; R. F. WEINLAND et J. ALFA (*D. ch. G.*, t. 31, p. 123; 14.2.98). — En concentrant une dissolution de K^2SO^4 dans HF à 40 0/0 environ, il se sépare des prismes droits transparents de $\text{S}^2\text{O}^2\text{F}^2\text{HK}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$. Ce sel est assez stable à l'air sec, se décompose à l'air humide et par la chaleur en perdant HF. Le composé $\text{S}^2\text{O}^2\text{F}^2\text{HRb}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ se forme de la même manière. En dissolvant dans HF à 10 0/0 le résidu de l'évaporation à sec, d'une certaine quantité d'une solution de 1 molécule de $\text{PO}^4\text{H}^3 + 1$ molécule de KOH, on obtient par évaporation des cristaux quadratiques de formule $\text{PO}^3\text{FHK} + \text{H}^2\text{O}$ assez stables dans l'air sec, mais altérables par la chaleur et l'humidité. On obtient en opérant de la même façon le sel $\text{PO}^3\text{FHRb} \cdot \text{H}^2\text{O}$.

A. GUNTZ.

Sur les sels alcalins de l'acide perchromique; O. F. WIEDE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 516; 28.3.98). — Lorsqu'on ajoute avec précaution, à une solution refroidie d'acide perchromique dans l'éther, au plus une molécule de AzH^3 dissous dans l'éther, il se fait un précipité cristallin ressemblant à KMnO^4 pulvérisé, qui répond à la composition $\text{AzH}^4\text{CrO}^5 + \text{H}^2\text{O}^2$. Ce sel sec peut se conserver quelques jours dans l'air sec. A l'air libre, il se transforme rapidement en $\text{AzH}^4 \cdot 2\text{Cr}^2\text{O}^7$; l'eau glacée le dissout avec une coloration violette.

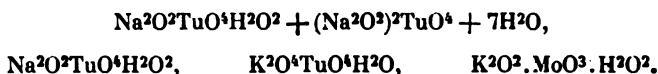
On obtient le sel potassique en traitant la solution étherée bleue refroidie par KOH en dissolution dans l'alcool absolu. Il se précipite une poudre violette cristalline $\text{KCrO}^5 \cdot \text{H}^2\text{O}^2$. Les propriétés du sel potassique sont semblables à celles du sel ammonique quoiqu'il soit moins stable; à l'état sec il est très détonant, presque aussi facilement que l'iodure d'azote. Le sel sodique n'a pu être obtenu en opérant de la même manière. De ses expériences l'auteur conclut que les solutions violettes ne se produisent dans l'eau qu'en présence d'un grand excès d' H^2O^2 et renferment de l'acide perchromique combiné; que la solution bleue dans l'éther renferme l'anhydrique perchromique Cr^2O^5 mélangé à H^2O^2 libre.

A. GUNTZ.

Sur les sels des acides pertungstiques et permolybdiques; P. MELIKOFF et L. PISSARJEWSKY (*D. ch. G.*, t. 31, p. 632; 25.4.98). — Lorsqu'on fait réagir avec précaution les hypertungs-

tates et hypermolybdates de Na et de K obtenus par Péchard sur H^2O^2 , on obtient des combinaisons mixtes de Na^2O^2 , K^2O^4 , H^2O^2 avec ces composés.

Les auteurs ont obtenu ainsi et analysé les combinaisons :



A. GUNTZ.

Sur les hypertitanates et les hyperborates; P. MELIKOFF et L. PISSARJEWSKY (*D. ch. G.*, t. 34, p. 678; 25.4.98). — Les auteurs n'ont pu obtenir la combinaison NaOBoO^3 , mais en ajoutant un excès de H^2O^2 à une solution saturée de borax, additionnée de la quantité équivalente de NaOH , il se dépose des cristaux peu solubles; ce sont des prismes monocliniques stables à l'air, solubles dans l'eau à la température ordinaire, donnant H^2O^2 par l'action de SO^4H^2 étendu. La composition de ces cristaux répond à la formule $\text{NaBoO}^3 + 4\text{H}^2\text{O}$.

Dans l'action de H^2O^2 sur les hypertitanates alcalins, on obtient les deux combinaisons cristallisées suivantes :



A. GUNTZ.

Séparation qualitative des bases du 4^e groupe (sulfure d'ammonium); G. POSSETTO (*Giorn. Farm. Chim.*, t. 48, p. 49-54; 2.98). — La sol. ac. ne précipitant plus par H^2S est rendue alcaline par $\text{AzH}^3 + (\text{AzH}^4)^2\text{S}$ qui précipite : Fe, Cr, Al, Ce, La, Th, Zr, Yt, Ur, Gl, Di, sous forme d'hydrates; Mn, Zn, Ni et Co, sous forme de sulfures. — Du même coup, les oxalates, borates et phosphates de Ba, Sr, Ca et Mg sont précipités. — On lave à fond ce précipité et le redissout dans HCl dilué et chaud qui laisse indissous NiS et COS (on sépare ces deux corps par les procédés ordinaires). Le liquide filtré, additionné de quelques gouttes de HAzO^3 est refroidi puis rendu alcalin par une sol. concentrée de KOH qui précipite tout sauf la glucine, on filtre et en faisant bouillir la sol., Gl se sépare. — Le résidu bouilli avec KOH abandonne Zn et Al sous forme de zincate et d'aluminate que l'on sépare, soit par AzH^4Cl , soit par H^2S . — Le résidu digéré pendant 12 h. avec $\text{CO}^3(\text{AzH}^4)^2$ abandonne sous forme de bicarbonates solubles : Ce, Th, Zr, La, V, Di, Yt, tandis que Mn, Fe, Cr et les phosphates, les borates et les oxalates des métaux alcalino-terreux

restent indissous. — Une petite partie du précipité sert à déceler la présence de Fe (au moyen de AzH^4CyS , ou du ferrocyanure) de Cr (au moyen de PbO^2) et de Mn (par fus. avec $CO^3Na^2 + AzO^3Na$). Le reste du précipité est traité par une sol. chaude de CO^3Na et la sol. filtrée est ajoutée à la sol. des métaux du groupe du carbonate d'ammonium. — La sol. des bicarbonates de métaux rares est traitée comme suit : on la fait bouillir aussi longtemps que tout n'a pas été précipité sous forme de carbonates, puis on filtre. Une partie du précipité est traitée par H^2O^2 , si la couleur passe du blanc au jaune il y a présence de Ce; une partie du précipité est traitée par un cristal d'I, si la couleur devient bleue il y a présence de La; une partie du précipité est dissoute dans HCl très dilué, on ajoute un morceau de papier de curcuma et chauffe à 100° , si le papier se colore en orange il y a présence de Zr; une partie du précipité dissoute dans HCl est traitée par FeK^4Cy^6 une coloration rouge indique l'urane; une partie du précipité est dissoute dans HCl dilué et on ajoute un excès de CO^3NaH , un précipité blanc indique la présence de Di; tout le reste du précipité est ensuite dissous dans HCl , neutralisé par KOH et la sol. bouillie avec un excès de K^2SO^4 solide. Les sulfates doubles de Th, Zr et Ce sont précipités tandis que Yt reste en solution d'où on peut le précipiter sous forme d'hydrate par AzH^3 . — Les sulfates doubles sont traités par HCl à chaud qui laisse Zr non attaqué, la solution contient Th et Ce que l'on précipite sous forme d'oxalates. — Si l'on dissout ces deux oxalates dans une sol. concentr. d'oxalate d' AzH^3 , et que l'on dilue avec H^2O l'oxalate de Ce est précipité, on filtre le liquide qui ne contient plus que l'oxalate de Th et le précipite sous forme d'hydrate par AzH^3 .

G. F. JAUBERT.

Sur la séparation des sels de mercure et de bismuth; L. VANINO et F. TREUBERT (*D. ch. G.*, t. 31, p. 129; 14.2.98). — On précipite de la solution Hg à l'état de Hg^2Cl^2 par un mélange convenable de PO^2H^3 et H^2O^2 . Après filtration on précipite Bi à l'état métallique par un excès de PO^2H^3 .

A. GUNTZ.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action des groupes mono, di et trichloracétyle sur le pouvoir rotatoire des glycérates et des tartrates méthyliques et éthyliques ; Percy FRANKLAND et Thomas S. PATTERSON (*Chem. Soc.*, t. 73-74, p. 181 ; 3.98). — Les auteurs préparaient d'abord les chlorures de tri-, di- et monochloracétyle et les faisaient réagir sur les glycérates ou tartrates méthyliques ou éthyliques pour obtenir les composés correspondants dont ils donnaient la préparation exacte et les propriétés et qu'ils étudiaient au point de vue du pouvoir rotatoire. Leurs recherches les ont conduits aux résultats suivants :

1° L'introduction de deux groupes monochloracétyle augmente la déviation lévogyre des glycérates méthylique et éthylique et d'une quantité un peu plus forte que l'introduction de deux groupes acétyle ;

Elle réduit considérablement la déviation dextrogyre du tartrate méthylique et accroît faiblement celle du tartrate éthylique ; l'introduction de deux groupes acétyle réduit aussi fortement le pouvoir rotatoire droit du tartrate méthylique et diminue très fortement celle du tartrate éthylique.

2° L'introduction de deux groupes dichloracétyle augmente la déviation lévogyre des glycérates méthylique et éthylique, cette déviation étant un peu plus grande que celle des di-monochloracétylglycérates correspondants ;

Elle augmente fortement la dextrodéviation des tartrates méthylique et éthylique.

3° L'introduction de deux groupes trichloracétyle ne peut avoir lieu que pour les glycérates, les tartrates ne donnant qu'un dérivé monacidylé.

L'introduction des deux groupes augmente le pouvoir rotatoire gauche du glycérate méthylique plus que l'introduction des deux groupes dichloracétyle ; cette conclusion n'est exacte qu'à basse température. Des effets analogues ont lieu avec le glycérate éthylique, mais l'élévation de température provoque une diminution dans la déviation lévogyre.

4° L'introduction d'un seul groupe trichloracétyle dans les molécules des tartrates méthylique et éthylique produit, au point de

de leur pouvoir rotatoire, le même effet que l'introduction de deux groupes dichloracétyle.

Le mémoire comprend aussi des courbes montrant les variations des pouvoirs rotatoires des divers composés étudiés en fonction de la température.

A. HÉBERT.

Pouvoirs rotatoires des dimonochloracétyltartrates éthylique et méthylque; Percy FRANKLAND et Andrew TURNBULL (Ann. Chem. Soc., t. 73-74, p. 203; 3.98). — Cette étude, qui est liée étroitement à celle de MM. Frankland et Patterson, a eu pour but la préparation et la détermination des constantes physiques des dimonochloracétyltartrates méthylque et éthylique pour les pouvoirs rotatoires desquels les auteurs étaient en désaccord avec Freundler.

Dimonochloracétyltartrate éthylique. Nouvelle préparation. — On le prépare en traitant le tartrate éthylique par le chlorure de monochloracétyle en quantité double de la proportion théorique; on chauffe au bain d'huile à 145°; puis on maintient à 160° pendant 2 heures. On chasse l'excès d'HCl par distillation à la pression barométrique et on fractionne le résidu sous pression réduite. La substance passant à 207-208° sous 12 mm. de pression a pour pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +7,90$ à 20°, et sa composition correspond au composé que l'on voulait étudier.

La formation de cette matière est accompagnée, dans la préparation, de celle du mono-monochloracétyltartrate d'éthyle pour lequel $[\alpha]_D = 11,44$ à 20°.

Les dérivés monoacidylés ont une déviation dextrogyre plus forte que les composés diacidylés; la différence augmente avec la température.

Les auteurs ont aussi préparé le dimonochloracétyltartrate éthylique en ajoutant peu à peu le tartrate éthylique au chlorure de monochloracétyle maintenu au bain d'huile et en chauffant 5 heures à 160°. Après élimination de HCl par distillation, on fractionnait le résidu sous pression réduite; la majorité passait à 190-205° sous 14 mm. Ce corps était dissous dans le benzène et traité par une solution de CO_2Na^2 ; le benzène séparé était distillé en grande partie et le résidu précipité par le pétrole léger. On trouvait pour ce corps $[\alpha]_D = 7,74$. Si on abandonnait ce liquide visqueux au froid, il cristallisait en aiguilles longues et colorées, fondant à 27° pour lesquels $[\alpha]_D = 7,61$ à 20°, chiffre très rapproché des précédents.

Les auteurs attribuent donc le désaccord signalé à la présence de mono-monochloracétyltartrate dans le dérivé diacidylé.

Dimonochloracétyltartrate méthylique. Nouvelle préparation. — Analogue à la précédente. On prenait le produit passant à 195-206°.5 sous 12 mm. ; la purification avait lieu d'une façon semblable à celle du dérivé précédent ; la cristallisation se faisait dans un mélange de benzène et de pétrole léger. Les cristaux fondaient à 55°, répondaient à la composition du corps qu'on voulait préparer et leur pouvoir rotatoire variait de $-0^{\circ},68$ à 18° , à $+2^{\circ},43$ à 100° .

A. HÉBERT.

Sur les alcoylsulfites ; A. ROSENHEIM et O. LIEBKNECHT (*D. ch. G.*, t. 31, p. 405-414 ; 14.3.98). — Les auteurs exposent l'ensemble des faits contradictoires énoncés relativement à la constitution des alcoylsulfites, des alcoylsulfonates et de l'hydrate sulfureux. Ils ont reproduit en particulier, les expériences de Warlitz et aboutissent à des conclusions différentes.

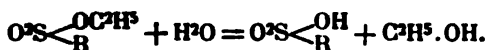
Le chlorure de S, réagissant sur l'alcool absolu, donne, avec un bon rendement, le sulfite diéthylique, fus. à 161° . Traité par KOH à 20 0/0, ce corps ne réagit à froid qu'avec une extrême lenteur ; après 6 semaines, les parois du flacon sont tapissées de cristaux de SO^4K^2 . La sol. aqueuse surnageante est saturée de CO^2 , évaporée ; on recueille des écailles cristallines abondantes, identiques au sel décrit par Warlitz. Ce corps fond avec déc., dégage, avec CyK, une forte odeur d'isonitrile, et ne donne pas de SO^2 avec les ac. minéraux étendus. SO^4H^2 conc. réagit à froid, en séparant une huile ; à chaud, il se fait une décomposition totale. Toutes ces réactions sont typiques pour les alcoylsulfonates et le corps obtenu n'est autre que l'alcoylsulfonate de K, préparé par Mayer à l'aide du sulfovinat et du sulfite de potassium. Le diéthylsulfite étant évidemment symétrique, comme le prouve sa formation par S^2Cl^2 et $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$, et les éthylsulfonates étant dissymétriques (synthèse à partir des mercaptans), il y a eu passage du dérivé dissymétrique du soufre tétravalent au dérivé dissymétrique du soufre hexavalent. L'action des alcalis n'est pas une saponification simple, elle modifie la constitution du corps traité.

L'éthylsulfite de K, qu'on ne peut obtenir par la méthode précédente, se prépare facilement, au contraire, par le procédé de Szarvasy. Dans une solut. alcoolique froide de $\text{C}^2\text{H}^5\text{ONa}$, on dirige un courant de SO^2 sec ; en évitant l'emploi d'un excès de SO^2 et l'échauffement de la solution, on obtient des cristaux, stables au sein de leur eau-mère, rapidement décomposés à sec et répondant

La formule $\text{O}^2\text{S} \cdot \text{SO}^2\text{M}$. Les sels méthyliques sont beaucoup plus solubles ; quant aux dérivés des alcools supérieurs, ils ne peuvent être isolés. — Les alcoylsulfites se conduisent en général comme les sels métalliques et non comme les alcoylsulfonates ; ils sont rapidement décomposés en sol. aqueuse. Leur préparation par la méthode de Warltitz était donc impossible.

D'après les observations précédentes, les auteurs concluent que les alcoylsulfonates et les alcoylsulfites sont des dérivés isomères de S bivalent, répondant aux formules constitutives : $\text{O}^2\text{S} \begin{smallmatrix} \text{Alcoyl} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$

pour les premiers, $\text{O}^2\text{S} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$ Alcoyl pour les seconds. Ces formules tiennent un compte satisfaisant de l'instabilité des alcoylsulfites en sol. aqueuse, par hydrolyse, puis transposition :



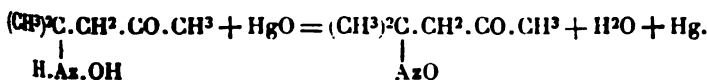
La molécule de bisulfite se transpose en $\text{O}^2\text{S} \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, avec ionisation en R et $\text{O}^2\text{S} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$.

Cette vue est encore confirmée par l'action de $\text{C}^2\text{H}_5\text{I}$ sur l'éthylsulfite de Na, qui aboutit au sel ; $4(\text{C}^2\text{H}_5.\text{SO}^2\text{Na}) + \text{NaI}$, obtenu directement par Strecker avec 4 mol. d'éthylsulfonate et 1 mol. NaI. Une transposition analogue s'est donc opérée ici.

Les considérations qui précèdent éclaircissent les différences entre les alcoylsulfites et les sulfonates ; néanmoins, le passage des sulfites aux sulfonates et la formation d'éthylsulfonate par saponification du diéthylsulfite restent obscurs et seront l'objet d'autres expériences.

H. COPAUX.

Sur les β -nitrosocétones (note préliminaire) ; C. HARRIES et L. JABLONSKY (*D. ch. G.*, t. 31, p. 549 ; 28.3.98). — Les auteurs ont obtenu la diacétone-hydroxylamine, F. 52°, en faisant réagir l'hydroxylamine sur l'oxyde de mésityle en présence de méthylate de sodium. Ce composé fournit, par oxydation avec l'oxyde jaune de mercure en solution dans le chloroforme, a β -nitroso-isopropylcétone :

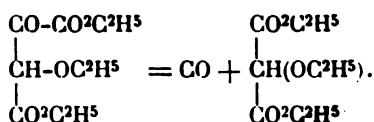


longs prismes fusibles à 75-76°, en un liquide bleu foncé. Cette réaction permet de déterminer la constitution de la diacétone-hy-

droxylamine, puisque, d'après Piloty et Ruff, les hydroxylamines tertiaires se transforment seules par oxydation en dérivés nitrés. La triacétonehydroxylamine fournit de même, par oxydation dinitrosodiisopropylacétone, F. 132-133°. Les auteurs poursuivent ces recherches.

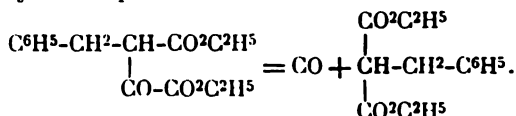
F. REVERDIN.

Sur le départ d'oxyde de carbone de l'éther oxalacétique de ses dérivés (IV) et sur l'éther benzyloxalacétique ; Will WISLICENUS et Max MUNZESHEIMER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 28.3.98). — 1° Chauffé dans un courant de gaz carbonique à l'éther éthoxyloxalacétique perd 1 molécule d'oxyde de carbone se transforme en éther éthoxymalonique



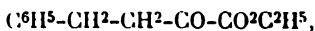
On a préparé l'acide et ses sels de sodium, argent et baryum. L'éther a été soumis à l'action de la phénylhydrazine, de l'aniline et de l'iodure de méthyle.

2° L'éther oxalhydrocinnamique perd dans les mêmes conditions que précédemment 1 molécule d'oxyde de carbone en donnant l'éther benzyloxalacétique

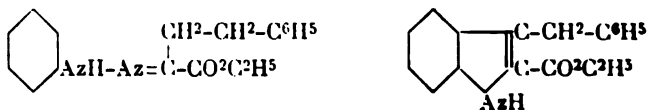


Sous l'action de la phénylhydrazine l'éther oxalhydrocinnamique ou benzyloxalacétique fournit un mélange de son hydrazone et la pyrazolone correspondante.

L'éther benzyloxalacétique chauffé plusieurs heures avec 6 son poids d'acide sulfurique normal fournit l'éther benzyloxypyrone



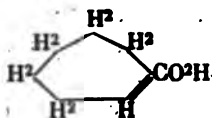
On a préparé l'hydrazone de ce dernier, puis l'éther benzyloxypyrone carbonique



L. SIMON.

Dérivés du cycloheptane; **E. BUCHNER** et **A. JACOBI** (*D. ch. G.*, t. 31, p. 399-402; 443.98). — L'ac. oxysubéranecarbonique ou subérylglycolique $C^8H^{14}O^3$, obtenu, selon Spiegel, par addition l'ac. nitreux à la subérone, puis saponification de la cyanhydrine, est transformé, par un excès de ClH conc., en ac. chlorosubéranecarbonique. Celui-ci, traité par un alcali, donne l'ac. subérénecarbonique $C^8H^{12}O^3$, petites tables brillantes, fus. à $51-53^\circ$, volatiles avec la vapeur d'eau, très difficilement sol. dans l'eau bouillante. Cet ac. est immédiatement oxydé, en sol. alcaline, par MnO^4K , et n'est pas saturé. Par substitution de Na à H , on obtient un ac. saturé, huileux, déterminé par le point de fusion de son amide (193°), et qui représente évidemment l'ac. subéranecarbonique de Spiegel.

Comme la subérone, cet acide, oxydé par AzO^3H , donne l'ac. maléique; il possède donc un anneau heptacarboné. L'ac. subérénecarb. doit alors être envisagé comme ac. Δ_1 -cycloheptène-méthylolique.



Il offre une grande analogie avec l'isomère, fus. à $47-50^\circ$, décrit par Einhorn et Willstätter comme ac. Δ_1 -1.4.éthylcyclopentène carbonique. C'est ainsi que l'acide perhydrogéné de E. et W., l'ac. 1.4.éthylcyclopentanecarbonique et l'ac. subéranecarb., donnent des amides à point de fusion identique. Il existe d'autres liens entre les dérivés du cycloheptane et l'ac. éthylcyclopenténecarbonique. Celui-ci, qu'on obtient par action de l'amalgame de Na sur l'ac. p.-méthylènedihydrobenzoïque, peut être converti en ac. p.-tololique. Or, l'ac. subérylglycolique, chauffé avec SO^4H^2 conc. donne, en même temps que SO^3 , un corps fus. à $176-179^\circ$, qui est l'ac. p.-tololique. Cependant, l'identité n'est pas absolue entre l'ac. éthylcyclopenténecarb. et l'ac. subérénecarb. L'amide du premier fond à $125-126^\circ$; celle du second, à $134-135^\circ$. Ce point sera complètement élucidé par les recherches ultérieures. **H. COPAUX.**

Influence des chaînes latérales sur les vitesses de réaction dans l'anneau benzénique; N. MENSCHOUTKINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 616; 1897, fasc. 8). — L'auteur a mesuré quelques vitesses de réaction des composés cycliques (voir *Bull.*, t. 20, p. 243); il a employé : 1° l'action du bromure d'allyle sur les trois iodures; 2° celle du même bromure sur les trois chlorures.

lines; 3° l'action de la dipropylamine sur les trois bromonitrobenzènes, étudiée par Nagornof; 4° l'action de la potasse caustique sur les trois tolylsuccinimides, étudiée par Miolatti. Il montre que pour les dérivés disubstitués du benzène les vitesses de réaction se répartissent suivant deux types :

1^{er} Type, deux directions : 1° vitesse maximum pour les dérivés méta, minimum pour les dérivés ortho, vitesse intermédiaire pour les dérivés para; 2° maximum pour ortho, minimum pour méta, vitesse intermédiaire pour para.

2^o Type, deux directions : 1° para (maximum), méta, ortho (minimum); 2° ortho (maximum), méta, para (minimum).

Les dérivés trisubstitués obéissent à des règles analogues. Pour les valeurs de k, voir le mémoire original. A. CORVIST.

Action du brome sur le benzène; J. Norman COLLIE et Collin C. FRYE (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 241; 4.98). — Les auteurs ont repris l'étude de l'action du brome en petite quantité sur le benzène sec. Quand on fait agir le brome sur le benzène, à l'obscurité, qu'on fait réagir sur le mélange le zinc éthyle et qu'on oxyde au permanganate les produits obtenus, on obtient les acides : benzoïque bromo-o-phthalique et p.-bromobenzoïque.

A la lumière, il se forme des produits qui donnent à l'oxydation les acides benzoïque, métaphthalique (isophthalique) et p.-bromobenzoïque. De telle sorte que, si l'on admet la formation préalable de dérivés bromés d'addition du benzène, on voit qu'il se forme à la fois des dérivés ortho, méta et para. A. VALEUR.

Hexabromure de benzène; Francis Edward MATTHEWS (*Chem. Soc.* t. 73, p. 243; 4.98). — L'auteur a essayé sans succès d'obtenir une seconde modification de l'hexabromure de benzène. Le bromobenzène ne paraît pas pouvoir donner d'hexabromure, ou obtient presque exclusivement du paradibromobenzène.

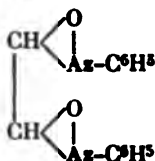
L'hexabromure de benzène, chauffé avec les alcalis en sol. alcoolique, ne donne pas le tribromobenzène dissymétrique 1.2.4, mais un mélange de ce composé et de paradibromobenzène. Comme le tribromobenzène ne fournit pas de dibromobenzène quand on le traite par une sol. alcoolique de soude, il s'ensuit que le dérivé dibromé résulte bien de la décomposition de l'hexabromure de benzène.

Réduit par l'hydrogène naissant en sol. alcoolique acide, l'hexabromure de benzène fournit du benzène. A. VALEUR.

Préparation et propriétés de l'orthochlorobromobenzène; James J. DOBBIE et Fred. MARSDEN (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 254; 1938). — Les auteurs ont préparé l'orthochlorobromobenzène en partant de l'o.-nitrobromobenzène par réduction diazotation et traitement au chlorure de cuivre. L'o.-chlorobromobenzène est un liq. jaune paille, à odeur aromatique, B. 204° sous 765 mm. $n_D^{20} = 1,6555$ et $n_D^{150} = 1,583$ à 150°.

A. VALEUR.

De l'action du diazométhane sur les produits de substitution du nitrosobenzène; H. von PECHMANN et Aug. NOLD (*D. ch. G.*, t. 34, p. 557, 28.3.98). — Il résulte de recherches antérieures que le diazométhane, en solution éthérée, réagit sur le nitrosobenzène pour donner un Az éther de la glyoxyme (Voir *Bull. Soc. chim.*, t. 20, p. 95, 251, 351)



Dans le but de voir l'influence de la position des substituants dans le nitrosobenzène, on a soumis à la même réaction les nitrosotoluènes ortho et para, les nitrosométaxylènes 1.3.4 et 1.2.3, le nitroso-1.3.5-tribromobenzène, le nitrosomésitylène et la 2-nitroso-1.3.5-diméthylmétaxylidine.

Ce dernier dérivé ne donne rien; le nitrosomésitylène est réduit à l'état de mésitylhydroxylamine; les autres se comportent comme le nitrosobenzène.

Les Az éthers de la glyoxyme ainsi préparés se dédoublent sous l'action de la phénylhydrazine en glyoxal qu'on retrouve sous forme d'osazone et en hydroxylamines substituées. Chauffés avec la potasse alcoolique ils fournissent les dérivés azoxyques correspondants (ortho et para azoxybenzènes, hexabromoazoxybenzène).

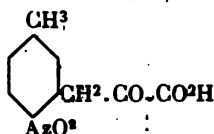
L. SIMON.

Action de l'éther oxalique et de l'éthylate de sodium sur les nitrotoluenés substitués; A. REISSERT et J. SCHERBE (*D. ch. G.*, t. 34, p. 387-398; 14.3.98). — I. Nitro-m-xylol



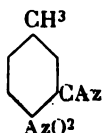
— Ce corps est soumis à l'action de l'oxalate d'éthyle et de

$C^8H^5O.Na$. On obtient, avec un rendement de 30 0/0, l'acide *o*-nitro-*m*-méthylphénylpyruvique

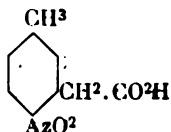


cristaux jaunes, fus. à 193° , difficilement sol. dans l'eau, très sol. dans l'alcool, l'éther, l'acétone et l'ac. acétique. Sels peu caractéristiques; Fe^3Cl^6 colore les solutions aqueuses de l'acide en brun foncé. Le chlorhydrate de phénylhydrazine transforme cet acide en hydrazone, $AzO^2.C^7H^6.CH^3.C(Az^3H.C^6H^5)CO^2H$, cristaux jaunes, fus. à 150° .

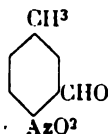
L'ac. nitreux donne, avec l'ac. *o*-nitro-*m*-méthylphénylpyruvique, l'orthonitro-*m*-tolunitrile,



fus. à 78° , sol. dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther et l'ac. acétique. Lorsque ce même acide est oxydé par H^2O^2 , on obtient l'ac. *o*-nitro-*m*-tolylacétique



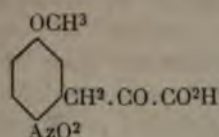
fus. à 149° , sol. à chaud dans l'alcool et l'éther; si l'on emploie le mélange chromique, on a l'aldéhyde *o*-nitro-*m*-toluylique



Ce corps est fus. à 61° , sol. dans tous les solvants ordinaires. Avec la phénylhydrazine, il donne une phénylhydrazone en aiguille rouge foncé, fus. à 150° .

II. Éther méthylique du *p*-nitro-*m*-crésol. — La nitration du *m*-crésol aboutit à 2 produits de constitutions différentes

$\text{OH} : \text{CH}^3 : \text{AzO}^2 = 1 : 3 : 4$ et $1 : 3 : 6$. On les transforme en éthers méthyliques. Le second est étudié dans le mémoire suivant; le premier, traité par les agents de condensation déjà désignés, est transformé en ac. o.-nitro-m.-méthoxyphénylpyruvique

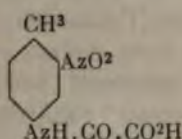


fus. à 128° . Ses sels alcalins se dissolvent dans l'eau avec une couleur rouge intense.

III. Éther éthyl o.-nitrophénylacétique $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{array}{l} \text{CH}^3 \cdot \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^3 \\ \text{AzO}^2 \end{array}$.

— Ce corps, non décrit jusqu'à présent, cristallise en longues aiguilles, fus. à 69° , sol. dans tous les solvants organiques. Il réagit avec l'oxalate d'éthyle et $\text{C}^2\text{H}^3\text{I}$, mais le produit formé est inséparable, à cause de son instabilité.

IV. O.-nitro-p.-toluidine ($\text{CH}^3 : \text{AzO}^2 : \text{AzH}^2 = 1 : 2 : 4$). — Donne le sel de l'ac. m.-nitro-p.-tolyloxaminique



fus. à 179° , assez sol. dans l'eau chaude, facilement sol. dans l'alcool et l'éther. En modifiant les proportions des corps mis en présence, on obtient la di-m.-nitro-di-p.-tolyloxamide, corps indifférent envers les ac. et les bases, très difficilement sol. dans les solvants ordinaires.

H. COPAUX.

Action de l'éther oxalique et de l'éthylate de sodium sur l'éther nitrocrésolméthyllique ($\text{O} \cdot \text{CH}^3 : \text{CH}^3 : \text{AzO}^2 = 1 : 3 : 6$);

A. REISSERT (*D. ch. G.*, t. 31, p. 397-399; 14.3.98). — L'éther, préparé à l'aide du nitrocrésylate d'argent et de CH^3I , se présente sous forme d'aiguilles jaunâtres, fus. à $51-52^\circ$. Par condensation, il fournit l'ac. p.-nitro-m.-méthoxyphénylpyruvique, crist. jaune clair, fus. à 161° , et contenant 1 mol. d'ac. acétique de cristallisation. Son éther éthylique, formé par contact direct avec l'alcool, fond à 142° . La phénylhydrazone correspondant à l'ac. fond à $107-108^\circ$.

H. COPAUX.

Condensation du nitrométhane avec les aldéhydes aromatiques substituées; Th. POSNER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 656; 25.4.98). — Tandis que les aldéhydes de la série grasse réagissent violemment avec le nitrométhane, l'action des aldéhydes aromatiques a lieu qu'en présence d'agents de condensation avec élimination d'eau. L'auteur s'était proposé de condenser l'*o*.-nitrobenzaldéhyde avec le nitrométhane pour obtenir le *dinitrostyrol* $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}=\text{CH}.\text{AzO}^2$, puis de réduire celui-ci pour arriver à la cinnoline préparée récemment par Busch et Rast par une autre méthode. La première partie seulement de ce projet a pu être réalisée. En chauffant pendant 8 à 9 heures à 160° 5 gr. d'*o*.-nitrobenzaldéhyde avec 2 gr. de nitrométhane et 0^{gr},5 de chlorure de zinc, l'auteur a obtenu l'*o*.-nitrophénylnitroéthylène (*o*.-*dinitrostyrol*). Il a aussi essayé de préparer l'*o*.-nitrophénylnitrométhane par l'action du chlorure d'*o*.-nitrobenzyle sur le nitrométhane sodé, mais il se forme toujours dans ces conditions le *d*.-*o*.-nitrobenzylnitrométhane $(\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}_2)^2=\text{CH}.\text{AzO}^2$.

Avec la *m*.-nitrobenzaldéhyde, l'auteur a préparé le *m*.-*dinitrostyrol*, F. $122-124^\circ$, déjà obtenu par Friedländer et Lazaris en faisant réagir HAzO^3 sur l'acide *m*.-nitrocinnamique.

La *m*.-amidobenzaldéhyde, l'anisaldéhyde, l'aldéhyde salicylique et la *p*.-oxybenzaldéhyde n'ont donné, par condensation avec le nitrométhane, aucune substance isolable. Avec l'*o*.-amidobenzaldéhyde, on a obtenu l'*anhydro-o*.-amidobenzaldéhyde

$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{Az} \\ \parallel \\ \text{CH} \end{matrix}$, F. 214° , dont le dérivé acétylé fond à 210° .

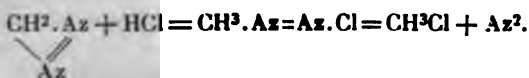
F. REVERDIN.

Sur l'acide β -isophénylacétique; E. BUCHNER et F. LINGG (*D. ch. G.*, t. 31, p. 402-403; 14.3.98). — Dans la préparation de la pseudophénylacétamide, l'un des auteurs a obtenu, en même temps, une seconde amide fus. à 98° . L'éther correspondant peut être ainsi préparé : on chauffe pendant 4 heures à 150° , dans des tubes où l'on fait le vide, de l'éther pseudophénylacétique fractionné dans le vide. Le produit, soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau, abandonne un nouvel éther, en même temps qu'il reste une huile polymérisée. L'éther $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^2$, est une combinaison incolore, à point de fusion constant dans le vide (115° sous 15 mm.) attaqué immédiatement, en sol. alcaline, par MnO^4K , mais ne donnant pas, avec SO^4H^2 conc. la coloration caractéristique de l'éther *p*-seudophénylacétique. La saponification par $\text{C}^2\text{H}_5\text{ONa}$ et une

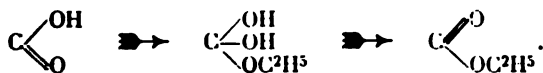
petite quantité d'eau conduit à l'ac. β -isophénylacétique, fus. à 55-56°, dont l'amide fond à 98°.

Ce corps est isomère des ac. phényl et pseudophénylacétique, mais les rapports existant entre lui et l'ac. α -isophénylacétique (fus. 71°) ne sont pas encore nettement déterminés. H. COPAUX.

Ethérification des phénols et des acides benzénecarboniques; L. de PECHMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 501; 28.3.98). — L'auteur a essayé d'éthérifier des acides benzoïques diorthosubstitués au moyen du diazométhane. En introduisant une solution de l'acide acétylcarbonique dans l'éther dans une solution de diazométhane dans le même véhicule, il y a un fort dégagement d'azote, et l'on obtient finalement l'éther méthylique de l'acide en question, D. 241-242° sous 718 mm. Cette réaction a été faite également avec l'acide s.-tribrombenzoïque et avec l'acide mellique; les recherches avec l'acide s.-trinitrobenzoïque ne sont pas terminées. L'auteur émet une hypothèse au sujet du mécanisme de l'éthérification par le diazométhane, qui peut être exprimée par l'équation suivante :



D'après les recherches de V. Meyer sur l'éthérification des acides benzoïques diorthosubstitués au moyen de l'alcool et de HCl, il était arrivé à supposer que la formation des éthers n'a pas lieu par un simple échange d'hydrogène contre un résidu alcoolique, mais qu'elle avait lieu d'après un mécanisme tout autre. Wegscheider, se basant sur des considérations énoncées par Henry, était aussi arrivé à supposer que l'éthérification du carboxyle se fait en plusieurs phases :



Les recherches de l'auteur parlent en faveur de cette supposition.

F. REVERDIN.

Sur l'acide α -méthylcinnamique; G. DAINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 607; 1897, fasc. 8). — L'auteur a obtenu l'ac. α -méthylcinnamique par l'action du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique sur l'ac. α -méthyl- β -phényléthylénolactique (*Bull.*, t. 18, p. 1037); il a ensuite étudié les circonstances dans

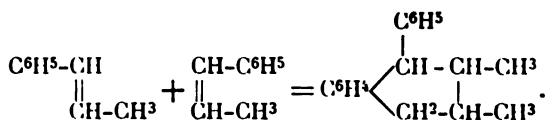
lesquelles cet acide passe de l'une à l'autre de ses deux formes stéréo-isomères. Quand on le prépare au moyen d'un de ses sels et qu'on évapore l'éther ayant servi à l'extraire, l'acide cristallise dans la forme fusible à 81°; redissous dans la ligroïne, il se sépare par cristallisation lente, en cristaux fusibles à 74°; par recristallisation dans l'eau ou l'alcool bouillant, C^6H^6 ou CS_2 , une petite portion seulement prend la forme plus stable, fusible à 74°.

L'ac. méthylcinnamique distille à 288°; les parties froides de l'appareil se recouvrent de cristaux fusibles à 74°. Le passage de la forme 81° à la forme 74° se fait dans des conditions très variées; il n'en est pas ainsi du passage inverse. D'après des considérations théoriques, l'auteur attribue à l'acide fondant à 81° la structure

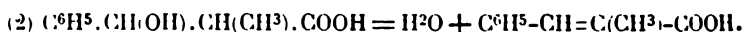
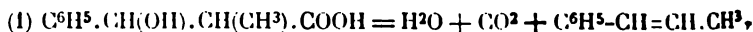
C^6H^5-C-H
 $COOH-\overset{\parallel}{C}-CH^3$ et, à la forme stable, la structure

C^6H^5-C-H
 $CH^3-\overset{\parallel}{C}-COOH$. Chauffé en tube scellé avec SO^4H^2 étendu, l'ac.

méthylcinnamique se décompose en CO^2 et méthylstyrolène $C^6H^5-CH=CH-CH^3$, dont une grande partie se polymérise selon l'équation :



L'ac. méthylcinnamique a encore été obtenu en décomposant par SO^4H^2 concentré le composé zinco-bromé de l'éther éthylique de l'ac. méthyl-phényléthylénolactique. Cet acide méthyl-phényléthylénolactique est susceptible de se décomposer des deux façons suivantes :

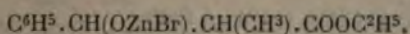


Le premier mode de décomposition est provoqué par les acides étendus, et le second par SO^4H^2 concentré, le chlorure d'acétyle, l'anhydride acétique. L'auteur explique cette différence d'action par des considérations théoriques.

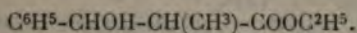
A. CORVSY.

Sur l'acide α -méthyl- β -phényléthylénolactique; G. DAINÉ
(Journ. Soc. phys. chim. R., t. 29, p. 597; 1897, fasc. 8). — La préparation de cet acide a déjà été indiquée (*Bull.*, t. 18, p. 997) ;

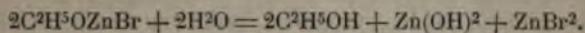
l'action sur Zn d'un mélange de bromopropionate d'éthyle et d'aldéhyde benzoïque donne d'abord une combinaison contenant du zinc :



laquelle traitée par H^2O , fournit l'éther éthylique de l'oxyacide méthyl-phényléthylénolactique



L'auteur avait espéré, en traitant la combinaison zincique par l'alcool absolu, remplacer $-OZnBr$ par $-OC^2H^5$, ce qui n'a pas eu lieu; dans la réaction il se forme, comme avec l'eau, l'éther de l'oxyacide et, sans doute, le composé C^6H^5OZnBr , qui, par addition d'eau, donne

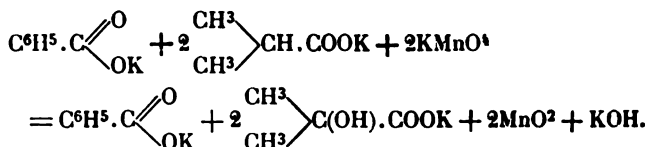
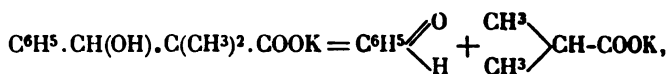


L'ac. α -méthyl- β -phényléthylénolactique, purifié par transformation en sel de Ba, cristallise dans un mélange d'éther et de ligroïne en masses radiées incolores, formées de petites aiguilles transparentes. Il fond à 95° . A 120° , il commence à dégager des bulles gazeuses; entre 170° et 200° , il passe dans le récipient un peu d'aldéhyde benzoïque; la température s'élevant, tout a distillé avant 250° et le contenu du récipient est formé principalement de propénylbenzène, Eb. $174-176^\circ$; la sol. éthérée de ce corps, traitée par Br, donne des aiguilles incolores, brillantes, fusibles à $66-67^\circ$, de composition $C^9H^{10} \cdot Br^2$. Ainsi, par la chaleur, l'acide se décompose principalement en CO^2 , H^2O et propénylbenzène $C^6H^5 \cdot CH=CH \cdot CH^3$; une petite quantité seulement se décompose en aldéhyde benzoïque et ac. propionique. — L'auteur a étudié un certain nombre de sels; la plupart sont solubles dans l'eau, au moins à chaud; beaucoup cristallisent en retenant Aq.

A. CORVSY.

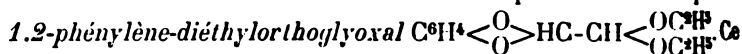
Oxydation de l'acide phényloxypropionalique; G. DAINÉ (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 656; 1897, fasc. 9). — Espérant obtenir l'acide cétonique $C^6H^5 \cdot CO \cdot C(CH^3)^2 \cdot COOH$, l'auteur a traité à froid une sol. à 2 0/0 de phényloxypropionate de K par la quantité nécessaire de MnO^4K en sol. à 2 0/0, ajoutée peu à peu; au bout de 4 jours, la liqueur était décolorée. Dans le produit, on a trouvé : de l'ac. phényloxypropionalique non altéré, de l'ac. oxyisobutyrique, de l'aldéhyde et de l'ac. benzoïques, mais pas l'acide-

cétone attendu. La réaction peut être représentée par les équations :

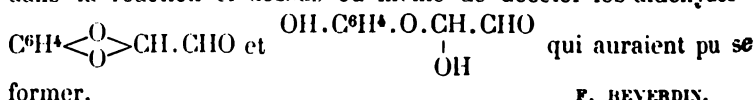


A. CORVSY.

Sur quelques dérivés de la pyrocatechine; Julius HESSE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 598; 25.4.98). — L'auteur s'est proposé d'étudier l'action du dichloracétal sur les phénols; ses recherches sont restées sans résultat avec le phénol, la résorcine, l'hydroquinone, l'oxyhydroquinone et le pyrogallol, mais en revanche elles ont conduit avec la pyrocatechine à des dérivés du furane. Lorsqu'on chauffe en tube scellé pendant 16 heures à 200°, la pyrocatechine disodée en suspension dans l'alcool avec du dichloracétal, il se forme une huile insoluble dans les alcalis qui n'est autre que le



liquide épais et clair est volatil avec la vapeur d'eau, $D = 1.1252$ à 14°, Eb. 150° sous 22 mm. H^2SO^4 conc. le colore en violet rouge. HAzO^3 fumant le transforme en dérivé nitré, F. 125°. Bouilli pendant plusieurs heures avec H^2SO^4 étendu, il fournit par élimination des groupes « éthyle » la 1.2.6-trioxyhydrocumarone dont les cristaux fusibles à 131° ont été mesurés par Jirngiebl. Ce composé facilement soluble dans les alcalis ainsi que dans l'eau chaude, le toluène, l'alcool, etc., est difficilement soluble dans le benzène et dans l'acide acétique cristallisable. Il n'a pas été possible d'isoler dans la réaction ci-dessus ou même de déceler les aldéhydes :



F. REVERDIN.

Nouvelle méthode pour l'acétylation des dérivés amidés; Br. PAWLEWSKI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 661; 25.4.98). — Cette nouvelle méthode consiste à faire réagir l'acide thioacétique sur les dérivés amidés, le dégagement de H^2S dans cette réaction au lieu de H^2O dans l'acétylation ordinaire entrave moins la formation du

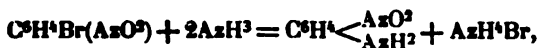
dérivé amidé. La réaction est en général immédiate, les produits obtenus à peu près purs et les rendements excellents.



L'auteur a essayé cette nouvelle méthode avec l'aniline, la m.-aniline, la méthylaniline, la phénylhydrazine, la benzidine et acide anthranilique; il donne dans son mémoire quelques indications intéressantes sur les produits obtenus par ce procédé qu'il a expérimenté encore qualitativement avec la p.-toluidine, l'o.-aniline, la m.-xylidine et la β -naptylamine.

F. REVERDIN.

Action de quelques amines sur les bromonitrobenzènes isomères; R. WAGORNOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, 1899; 1897, fasc. 9). — Le but de l'auteur était de rechercher l'influence de la position du groupe AzO^2 sur la réaction des bromonitrobenzènes avec AzH^3 ou avec les amines saturées. Cette action se fait selon les équations :



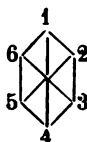
On prenait les proportions indiquées par ces équations et on chauffait à 183° en tubes scellés; AzH^3 était en sol. dans l'alc. méthylique absolu; les amines étaient employées sans dissolvant. — La paranitradipropylaniline $C^6H^4 \begin{smallmatrix} AzO^2 \\ Az(C^3H^7)^2 \end{smallmatrix}$ n'était pas connue jusqu'ici; elle forme des cristaux vert clair, F. 59°, peu sol. dans l'eau, sol. dans l'alcool, le benzène, elle se dissout dans les acides, mais on n'a pas pu isoler les sels. — Le tableau suivant indique le rendement obtenu avec les trois bromonitrobenzènes et les amines après 45 minutes de chauffe :

	Orthobromo- nitrobenzène.	Méta-.	Para-.
$(C^2H^5)^2AzH$	78.7	0	54.5
$(C^3H^7)^2AzH$	88.8	0	21.7
$(C^2H^{11})^2AzH$	82.1	0	13.1

On voit que c'est le dérivé ortho qui réagit le plus complètement, tandis que le dérivé méta ne réagit pas du tout.

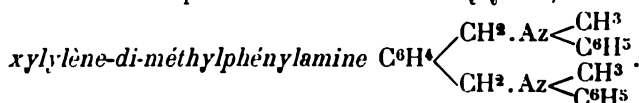
Cette opposition entre les dérivés méta et les deux autres ordres

de dérivés se présente dans bien d'autres cas; selon l'auteur, cela s'expliquerait bien par la formule diagonale du benzène :

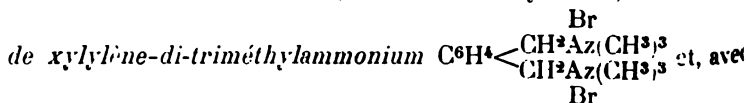


A. CORVIST.

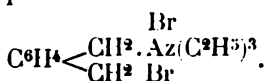
Action des bases primaires, secondaires et tertiaires sur le bromure d'o.-xylène; A. PARTHEIL et Th. SCHUMACHER (*D. ch. G.*, t. 34, p. 591; 25.4.98). — Les recherches des auteurs ont été faites en vue d'examiner la valeur de la règle de Kleins, d'après laquelle la propriété des amines tertiaires de la série grasse, de s'additionner aux produits de substitution dibromés des hydrocarbures, dépend de la présence de deux groupes CH^2Br . M. Scholtz ayant publié dernièrement un mémoire sur le même sujet, les auteurs rendent compte, à titre de complément, des résultats de leurs recherches. En faisant réagir le bromure d'o.-xylène sur l'aniline, ils ont obtenu, comme Leser, la *dianilide de l'o.-xylène* $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}^2 \cdot \text{AzH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}^2 \cdot \text{AzH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ et avec l'o.-toluidine le dérivé correspondant; ils décrivent également les dérivés de la p.-phénitidine et de la pipéridine. Lorsqu'on fait réagir la méthylaniline en solution alcoolique sur le bromure d'o.-xylène, il se forme de la



Les auteurs ne peuvent pas confirmer la manière de voir de Scholtz, d'après lequel les amines tertiaires ne pourraient réagir sur le bromure d'o.-xylène qu'avec formation de combinaisons diammoniums. Ils ont obtenu, avec la triméthylamine, le *bromure*

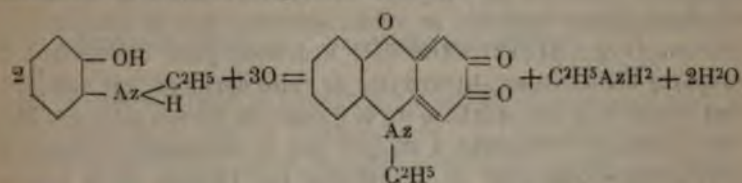


la triéthylamine, le dérivé correspondant. Le premier est en prismes incolores, F. 207–208°. La réaction se fait en chauffant le tube scellé à 100° en solution alcoolique, mais si l'on chauffe seulement jusqu'à dissolution du bromure, on peut retirer du produit de la réaction le *bromure de monotriéthylammonium*



F. REVERDIN.

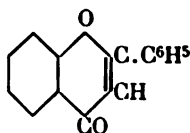
Sur l'oxydation de l'o.-éthylaminophénol; E. DIEPOLDER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 495; 28.3.98). — L'o.-éthylaminophénol qui a servi pour ces recherches a été préparé en faisant réagir le bromure d'éthyle sur l'o.-anisidine, puis en éliminant le groupe méthyle en chauffant l'o.-éthylanisidine ainsi obtenue, sous pression pendant 4 heures à 170° avec HCl fumant. L'o.-éthylaminophénol donne par oxydation, au moyen du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, la *Az.-éthylphénoxazine-o.-quinone* qui prend naissance en vertu de l'équation suivante :



Ce composé, F. 226°, est soluble en rouge foncé dans H^2SO^4 ; sa solution dans le bisulfite de sodium devient orange lorsqu'on la chauffe avec les acides minéraux, puis verte et enfin bleue et dépose par le refroidissement de petits cristaux. Le dérivé diacétylé de son produit de réduction est en aiguilles fines, F. 110°; il se dissout en bleu foncé dans H^2SO^4 conc. L'hydroxylamine réagit facilement avec la quinone en solution fortement alcaline, pour donner une *dioxime* difficilement soluble dans l'éther et dans l'éther acétique, soluble dans l'eau chaude en se décomposant. Traitée par le chlorhydrate de semicarbazide en excès et de l'acétate de sodium en solution dans l'acide acétique, la quinone se transforme en *semicarbazone de la Az.-éthylphénoxazine-o-quinone* cristallisée en aiguilles rouges, F. 243°. Chauffée avec l'o.-phénylènediamine en solution acétique, la quinone fournit une azine dont l'acétate est en aiguilles brillantes, brun rouge, à éclat métallique. Cet acétate est facilement décomposé par l'eau et l'alcool pour donner la base colorée en orange. La formation nette de cette azine peut être considérée comme la preuve que les atomes d'oxygène qui réagissent se trouvent en position ortho. Cette azine se dissout en bleu dans H^2SO^4 conc.; ses sels avec les acides minéraux sont violets et difficilement solubles dans l'eau; le chlorhydrate cristallise dans l'eau en aiguilles violettes à reflet métallique. La phénylhydrazine réagit avec la *Az.-éthylphénoxazine-o.-quinone* en dégageant des gaz; on obtient des cristaux verts et brillants, F. 210-211°; la solution alcoolique de cette substance est d'un joli rouge, devenant bleu intense par addition de quelques gouttes d'HCl.

F. REVERDIN.

Synthèse de la 3-oxyflavone; T. EMILEWICZ et St. v. KOS-
TANECKI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 696; 25.4.98). — La flavone



substance mère de la chrysine et d'autres matières colorantes végétales jaunes renferme le même squelette que la benzalacétophénone $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; il a donc paru intéressant de préparer les dérivés o.-hydroxylés de cette dernière, car cela pouvait conduire à une synthèse de la flavone ou de ses dérivés. Mais une première recherche a montré que le dibromure d'acétyl-o.-oxybenzalacétophénone se transforme par l'action de la potasse alcoolique en α -cumarylphénylcétone; d'une manière analogue à d'autres composés o.-hydroxylés renfermant un halogène lié au second atome de carbone de la chaîne latérale, il fournit facilement une combinaison à noyau pentagonal renfermant de l'oxygène. Les auteurs, en présence de ce résultat, se sont demandé comment se comporterait l'o.-oxybenzalacétophénone hydroxylée dans le résidu cétonique $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ et si dans le dibromure d'acétyl-

o.-oxybenzalacétophénone $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \begin{smallmatrix} \text{OCOCH}_3 \\ \text{COCHBr} \end{smallmatrix} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ce serait l'atome de brome lié au second atome de carbone de la chaîne latérale ou celui qui est lié au troisième atome qui serait éliminé avec formation d'un noyau oxygéné. Dans le premier cas on devrait obtenir une oxindogénide, la benzalcumaranone $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5$

et dans le second cas la flavone $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \begin{smallmatrix} \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} - \text{CH} \end{smallmatrix}$. L'o.-oxybenzalacétophénone étant difficile à préparer, les auteurs ont utilisé à sa place pour leurs recherches son dérivé éthoxylé qu'on obtient en condensant la benzaldéhyde avec la résacétophénone et ils ont constaté que la réaction se passait suivant la seconde hypothèse, c'est-à-dire qu'ils ont obtenu la 3-éthoxyflavone $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, F. 138-139°, qu'ils ont converti par ébullition prolongée avec HI de D = 1.7 en 3-oxyflavone $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{OH})$, F. 240°.

Considérant que les matières colorantes végétales jaunes les plus importantes renferment le résidu protocatéchique, les auteurs ont condensé le pipéronal avec l'éther monoéthylique de la résacé-

tophénone, ils en ont fait le dérivé acétylé, puis le dibromure de ce dernier et ont constaté qu'il donne avec la potasse alcoolique un composé très bien cristallisé $C^{18}H^{14}.O^5$ qu'ils se proposent d'étudier de plus près.

F. REVERDIN.

Sur l' α -naphthoflavone; St. v. KOSTANECKI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 705; 25.4.98). — Le 2-acéto-1-naphtol condensé avec la benzal-

déhyde fournit le 2-benzalacéto-1-naphtol $C^{10}H^6 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO.CH=CH.C}^6\text{H}^5 \end{matrix}$ dont le dérivé acétylé transformé en dibromure donne par l'action de la potasse alcoolique l' α -naphthoflavone $C^{10}H^6 \begin{matrix} \text{O.C}^6\text{H}^5 \\ \text{COCH} \end{matrix}$, F.

154-156°. Le pipéronal se condense encore plus facilement avec le 2-acéto-1-naphtol que la benzaldéhyde; le 2-pipéronalacéto-1-naphtol cristallise en belles aiguilles faiblement colorées en rouge, F. 154-155°; son dérivé acétylé fond à 129-130° et le dibromure de celui-ci traité par la potasse alcoolique, se transforme en éther méthylénique de la 3.4'-dioxo- α -naphthoflavone

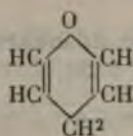
$C^{10}H^6 \begin{matrix} \text{O} - \text{C} - \text{C}^6\text{H}^3 \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{CH}^2 \\ \text{CO} - \text{CH} \end{matrix}$, qui cristallise en belles aiguilles

jaunes et dont la solution alcoolique est douée d'une fluorescence bleue, F. 253-254°. Lorsqu'on humecte ce composé avec H^2SO^4 , il se dissout en jaune légèrement fluorescent, couleur qu'il perd au bout de quelque temps; cette réaction le différencie de la pipéronal-naphthocumaranone d'Ullmann, laquelle se dissout dans H^2SO^4 en rouge-cerise. La combinaison ci-dessus se décompose par l'action prolongée de l'eau en 2-acéto-1-naphtol et acide pipéronylique.

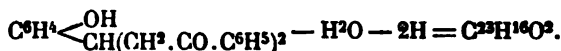
F. REVERDIN.

Synthèse des dérivés de la flavone; W. FEUERSTEIN et St. v. KOSTANECKI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 710; 25.4.98). — La

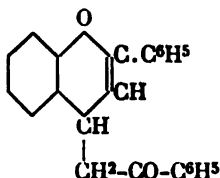
2-oxybenzaldiacétophénone $C^6H^4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}(\text{CH}^2.\text{CO.C}^6\text{H}^5)_2 \end{matrix}$ décrite par Cornelson et Kostanecki a servi de point de départ aux recherches des auteurs qui ont supposé qu'elle se prêterait bien à la synthèse de dérivés de la flavone. Elle peut en effet donner par élimination d'eau un composé renfermant un noyau hexagonal oxygénée, soit le noyau γ -pyrénique



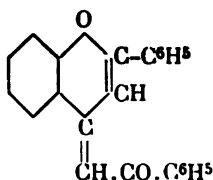
Les recherches ont montré que ce composé est déjà modifié par ébullition avec les acides minéraux. Il se forme une substance correspondant à la formule $C^{23}H^{16}.O^2$ qui prend naissance d'après l'équation :



Ce composé ne renferme plus le groupe hydroxyle qui a donc pris part à la réaction et ce fait, joint au mode de formation lui-même, permet de supposer qu'il s'est formé d'abord par élimination d'eau le *phénacylflavène*



puis avec perte de 2 atomes d'hydrogène par un phénomène d'oxydation dont l'explication sera recherchée, le *phénacylidène-flavène*



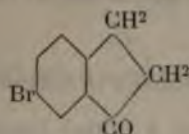
Quoique les auteurs ne soient pas arrivés à constater les deux phases de la réaction qui peuvent aussi se produire d'une manière inverse à celle que nous venons d'indiquer, leurs recherches, pour le détail desquelles nous renvoyons le lecteur au mémoire original, permettent d'admettre que le produit final de la réaction est bien le composé ci-dessus. On trouvera dans le mémoire original la préparation et les propriétés de nombreux dérivés du phénacylidène flavène, ainsi que le résultat des recherches faites sur ses produits de décomposition au moyen de l'alcoolate de sodium.

F. REVERDIN.

Sur les oxybenzalbromindanones; W. KLOBSKI et St. v. KOSTANECKI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 720; 25.4.98). — L'indanone

$C^6H^4 \begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ \text{CO} \end{array} > CH^2$ se condense avec les aldéhydes avec élimination

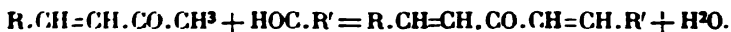
d'eau et formation de cétones non saturées. Pour faire suite à leurs recherches sur les oxybenzalindandiones, les auteurs ont voulu examiner les matières colorantes hydroxylées dérivées de la benzalindanone, mais l'indanone elle-même étant difficile à préparer, ils ont employé de préférence l'un de ses dérivés, la *2-bromindanone*



que l'on obtient comme O. Miller et Rhode l'ont montré en chauffant l'acide p-bromhydrocinnamique avec H^2SO_4 conc. La bromindanone réagit avec la benzaldéhyde avec la plus grande facilité pour donner la *2-brombenzalindanone* F. 162-163°, soluble dans H^2SO_4 conc. avec une couleur jaune intense. Les trois mono-oxybenzaldéhydes isomères se condensent aussi avec la bromindanone en présence de lessive de soude; avec l'aldéhyde salicylique et la m.-oxybenzaldéhyde, la réaction est nette, tandis qu'avec la p.-oxybenzaldéhyde le rendement est mauvais. Avec la vanilline et l'aldéhyde protocatéchique, la condensation en présence de lessive de soude est difficile, mais dans d'autres conditions, par exemple, lorsqu'on fait bouillir la solution alcoolique des deux composants en présence d'acide chlorhydrique fumant, on obtient de bons rendements. Les auteurs décrivent les différentes *oxybrombenzalindanones* ainsi obtenues, ainsi que quelques-uns de leurs dérivés. Ces produits se distinguent des oxybenzalindandiones par leur stabilité envers les alcalis, ils rappellent sous ce rapport les oxybenzalcumaranones. Il résulte des recherches des auteurs faites jusqu'ici sur les matières colorantes jaunes renfermant le double chromophore $\text{CO} \cdot \text{C}=\text{C}$ que ces matières colorantes présentent entre elles une grande ressemblance, soit que le groupe CO appartienne à une chaîne latérale (streptostatique), soit qu'il appartienne à un noyau pentagonal (cyclostatique). Les auteurs se réservent d'examiner l'effet du groupement atomique $\text{CO} \cdot \text{C}=\text{C}$ lorsque CO est streptostatique et $\text{C}=\text{C}$ cyclostatique et enfin lorsque les deux chromophores sont cyclostatiques. F. REVERDIN.

Sur la 2-oxydibenzalacétone; St. v. KOSTANECKI et D. MARON (*D. ch. G.*, t. 31, p. 726; 25.4.98). — Haller et l'un des auteurs ont parlé récemment [*Bull.* (3), t. 20, p. 152] d'une matière colorante renfermant le chromophore complexe $\text{CO} \cdot \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$, la

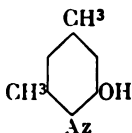
3.4-dioxycinnamylidène-cumaranone; les auteurs communiquent dans le présent mémoire les résultats qu'ils ont obtenu avec quelques matières colorantes renfermant le chromophore $C=C.CO.C=C$, composé des mêmes membres rangés dans un ordre différent. Ces combinaisons prennent naissance, d'après Claisen, par l'action des aldéhydes sur une cétone non saturée $R.CH=CH.CO.CH^3$ préparée au moyen de l'acétone :



Parmi les aldéhydes, on a utilisé jusqu'ici la benzaldéhyde, le furfurol et le pipéronal. Les composés qui en dérivent montrent des différences sensibles vis-à-vis H^2SO^4 conc.; tandis que la dibenzalacétone s'y dissout en rouge orange, la dipipéronalacétone s'y dissout en bleu intense passant peu à peu au violet; à cette remarque faite par Haber, les auteurs ajoutent que l'addition d'eau donne dans cette solution un précipité vert sale, réaction qui rappelle celle que présente la bixine, matière colorante du rocou. Les auteurs ont préparé, pour les examiner à ce point de vue, la benzalpipéronalacétone ainsi que la dibenzalacétone et un certain nombre de leurs dérivés dont on trouvera la description dans le mémoire original.

F. REVERDIN.

Production de quelques nitro et amido-oxylutidines (1^{re} partie); J. N. COLLIE et Thomas TICKLE (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 229; 4.98). — Les auteurs ont préparé le pseudolutidostyryle



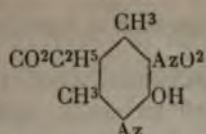
suivant une méthode déjà indiquée par l'un d'eux (*Bull. Soc. Chim.*, t. 18, p. 881). Ce comp., traité par un mélange de SO^4H^2 et AzO^3H fumant, fournit un *dérivé nitré* qui crist. dans l'acide acétique en aig. jaunes, fusible vers 250° .

Celui-ci, réduit par Sn et HCl, donne l'*amido pseudolutidostyryle* $(C^7H^9Az)(CH^3)_2(OH)AzH^2$ qui fond à 205° (corr.) après crist. dans l'eau chaude et qui est très instable à 100° . Il réduit le nitrate d'argent; avec le chlorure de platine, il donne 2 combinaisons $(C^7H^{10}Az^2O)^2H^2PtCl^6$ et $(C^7H^{10}Az^2O)^3H^2.2PtCl^6$; cette dernière s'obtient en présence de HCl dilué.

L'amidopseudolutidostyryle fournit un *dérivé acétylé* qui crist.

dans l'alcool en aig. F. 255° (corr.) et régénère l'amidopseudolutidostyryle par hydrolyse au moyen de HCl dilué, en tube scellé.

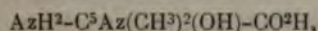
Le nitropseudolutidostyrylcarboxylate d'éthyle



est produit de même, en nitrant le pseudolutidostyryle carboxylate d'éthyle. F. 215° (corr.).

L'acide correspondant peut être obtenu soit par saponification directe, soit par nitration directe. Il crist. avec 1 mol. d'eau; il fond à 260° (corr.) en perdant CO² et en donnant le nitropseudolutidostyryle dont il a été question plus haut. Ce mode de formation fixe dans ce dernier composé la position du groupe AzO² qui se trouve aussi être voisin de l'oxyhydrile.

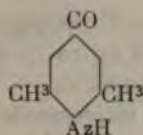
L'amidopseudolutidostyrylcarboxylique



prép. par réduction du dérivé nitré correspondant, au moyen de Sn et HCl, est peu sol. dans l'eau; il crist. dans l'alcool avec 2H²O en aig. brunissant rapidement quand on les chauffe à 100°; il fond à 275° (corr.) en perdant CO² et en donnant l'amidopseudostyryle. Il réduit AzO³Ag et Fe³Cl⁶.

A. VALEUR.

Production de quelques nitro et amido-oxylutidines (2^e partie); Miss L. HALL et J. Norman COLLIE (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 235; 4.98). — Les auteurs ont nitré la lutidone



en employant un mélange de SO⁴H² et d'AzO³H fumant.

La nitrolutidone crist. dans l'acide acétique dilué; elle fond à 290-300° en se décomp.; elle possède une réaction acide, se dissout dans les alcalis avec une forte coloration jaune, et n'est pas entraînée par la vapeur d'eau. Réduite par Sn et HCl, elle fournit l'amidolutidone (2α'-diméthyl-γ-oxy-β-amido pyridine) qui crist. dans l'eau avec une mol. de ce solvant. Ce dernier comp. réduit AzO³Ag; il donne deux chlorhydrates et un chloroplatinate résul-

tant de la comb. de 1 mol. de dichlorhydrate avec 1 mol. de PtCl_4 . Ce chloroplatinate est très instable; sa sol. aq. se réduit par la chaleur; mais si on la chauffe avec HCl , il se sépare un chloropla-

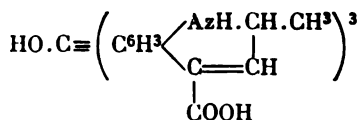
tinate insoluble qui répondrait à la formule
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C-AzH}^2 \\ | \\ \text{CH-AzH}^2 \end{array} \quad \text{H}^2\text{PtCl}_6$$

et répondrait à la propinediamine. Cette base n'a pas néanmoins pu être isolée. La rupture du noyau pyridique se ferait d'après l'équation :



A. VALEUR.

Sur les acides glauconiques, un nouveau groupe de matières colorantes de la quinoléine; O. DOEBNER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 686; 25.4.98). — L'auteur désigne sous le nom d'acides glauconiques une série d'acides de matières colorantes obtenus par double décomposition de l'aniline et de ses dérivés p.-alcoylés avec l'acide pyruvique et la formaldéhyde; les sels de ces acides sont des matières colorantes violet bleu pour mordants qui sont aussi peu solides à la lumière et aux acides que les autres couleurs de quinoline, en particulier que la cyanine et le rouge de quinoline. L'acide glauconique préparé au moyen de l'aniline est comparable, d'après sa constitution, à la p.-rosaniline $\text{HO.C}\equiv(\text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}^2)^3$ comme le rouge de quinoline au vert malachite. C'est un produit de condensation du groupe carbinol HO.C avec trois molécules d'acide dihydro- α -méthylcinchonique



ou un anhydride de ce composé.

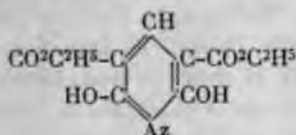
Après des considérations intéressantes sur le mode de formation de cet acide ainsi que sur sa constitution probable, on trouvera dans la partie expérimentale du mémoire original, faite en collaboration avec MM. Kaltwasser et Uhlenhuth, des détails sur la préparation de l'acide *hydroglauconique* qui fournit par distillation sèche la *dihydroquinaldine* et par oxydation l'acide *glauconique*, ainsi que sur celles de l'acide *hydro-p.-éthoxyglauconique* et de l'acide *hydro- β -naphtoglauconique* qui donne pareillement par distillation sèche la *dihydro- β -naphtoquinaldine* et par oxydation l'acide *β -naphtoglauconique*.

F. REVERDIN.

Formation du dioxydinicotinate d'éthyle en partant du cyanacétate d'éthyle; Siegfried RUHEMANN et K. C. BROWNING (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 280; 4.98). — En faisant réagir le chloroforme sur le cyanacétate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium, les auteurs ont obtenu le *dicyanoglutaconate d'éthyle*

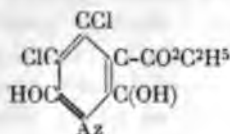
$\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5\text{-C}=\text{CH-CNa-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 + 2\text{H}^2\text{O}$ qui, par l'action de

HCl , fournit le *dicyanoglutaconate d'éthyle* qui crist. dans l'acétone en plaques, F. 187-188°. Ce composé, soumis à l'ébullition avec HCl dilué, fournit le *dioxydinicotinate d'éthyle*



F. 202°. Si on prolonge l'ébullition avec HCl , il se dégage CO^2 et il se forme un comp. qui est probablement la $\alpha\alpha'$ -dioxyypyridine.

Le dioxydinicotinate d'éthyle se comb. à la phénylhydrazine en donnant une comb. qui se décomp. à 198°. Traité en sol. chlorhydrique par Br^2 , il donne une comb. instable; au contraire, le chlore fournit le *dichlorodioxydinicotinate d'éthyle* se décomp. à 248° et dont la constitution probable est



A. VALEUR.

Recherches sur les terpènes (II). Oxydation du fenchène; John Addyman GARDNER et George Bertram COCKBURN (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 275; 4.98). — Les auteurs ont préparé la fenchone, le fenchène, l'alcool et le chlorure fenchylique, en apportant quelques modifications aux méthodes indiquées par Wallach. Par l'action de l'aniline sur le chlorure de fenchyle, ils ont obtenu, outre le fenchène, une *phénylfenchylamine* $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{AzHC}^6\text{H}^5$, qu'ils regardent comme isomérique avec celle de Wallach et qui se présente sous forme d'une huile visqueuse distillant sous 171-173° sous 13 mm. Ce comp. donne un *dérivé acétylé* B. 190-193° sous

13 mm.

L'oxydation du fenchène par AzO^3H étendu de son volume d'eau fourni, outre l'acide acétique, de l'acide et de l'anhydride cis-

camphopyrique. Dans les mêmes conditions, le chlorhydrate de térébenthène donne les acides acétique, camphorique et camphopyrique ou camphoïque et d'autres acides.

A. VALEUR.

Nouveau corps glucoprotéique du sérum; Carlo Umberto ZANETTI (*Annali. Chim. Farm.*, t. 26, p. 520; 8.2.97). — Si l'on mélange du blanc d'œuf avec 10 fois son volume de sol. à 1,5 0/0 de NaCl, que l'on ajoute quelques gouttes de CH_3COOH , puis coagule pour séparer l'albumine et la globuline, filtre et évapore au B.-M., on obtient en précipitant par l'alcool de l'ovimucoïde. On purifie cette substance en la dissolvant dans H_2O et reprécipitant par l'alcool et on élimine enfin NaCl par dialyse. L'ovimucoïde est une subst. blanche friable. Composition : C, 48.75-48.94; H, 6.9-6.94; Az, 12.46; S, 2.22. — Sous l'action de HCl, l'ovimucoïde se scinde en donnant la glucosamine identifiée par la préparation de son benzoate. — L'auteur a fait les mêmes essais avec du sang de ruminant et a trouvé une substance réductrice qui paraît être identique à l'ovimucoïde.

G. F. JAUBERT.

Action des solutions étendues d'acide orthophosphorique sur l'une des albumines de l'œuf de poule; W. WORMS (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 680; 1897, fasc. 9). — L'albumine cristallisée a été préparée par le procédé de Panormof (*Bull.* t. 14, p. 1339, et t. 18, p. 595) et purifiée jusqu'à constance du p. rot. Par dialyse de la sol. aq. d'albumine avec une sol. étendue de PO_4H^3 , on obtient des composés d'albumine avec PO_4H^3 , dans lesquels la proportion de cet acide varie avec la concentration de la sol. acide employée. Si l'on admet pour le poids moléc. de l'albumine cristallisée la valeur 2238, résultant des analyses de Panormof, les combinaisons obtenues sont représentées par les formules suivantes : Alb. $\cdot\text{H}^3\text{PO}_4$ (obtenue avec une sol. de H^3PO_4 à 0.05 0/0); Alb $^3\cdot(\text{H}^3\text{PO}_4)^4$ (sol. à 0.2 0/0) et Alb $^3(\text{H}^3\text{PO}_4)^5$ (sol. à 0.5 0/0).

A. CORVSY.

Sur des appareils gazométriques; Otto BLEIER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 236; 28.2.98). — L'auteur décrit un nouveau perfectionnement de son tube à mesurer les gaz. L'appareil se compose de 3 tubes différents dont 2 portent un certain nombre de boules soufflées de capacités différentes, et un tube divisé permettant d'apprécier exactement la fraction excédente au volume du gaz contenu dans un certain nombre de ces boules.

A. GUNTZ.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur la théorie du dédoublement des combinaisons racémiques au moyen des corps actifs; W. MARCKWALD et A. CHWOLLES (*D. ch. G.*, t. 31, p. 783-790; 25.4.98). — Pasteur a expliqué le fait qu'on peut dédoubler un acide actif au moyen d'une base active en admettant que les 2 modifications de l'acide n'ont pas la même affinité pour la base. MM. Le Bel et Van't Hoff ont montré, au contraire, que le dédoublement reposait sur le fait que la combinaison de l'acide droit avec la base active n'était pas l'inverse de la combinaison de l'acide gauche avec la même base et que, par conséquent, les 2 sels devaient posséder des propriétés (solubilités, etc.) différentes. Toutefois, aucune preuve directe n'a été donnée pour justifier cette dernière théorie. Les auteurs ont résolu la question de 3 façons différentes : ils ont montré 1° que les constantes de dissociation du tartrate droit et du tartrate gauche de cinchonine sont les mêmes (élévation du point d'ébullition); 2° que la vitesse de saponification des tartrates de méthyle droit et gauche par la nicotine est la même; 3° qu'en combinant des acides racémiques (méthyléthylacétique et phénylglycolique) avec 1/3 mol. de brucine, et en épuisant ensuite la solution par l'éther pour enlever l'excès d'acide, on obtenait un produit absolument inactif. Les détails de ces expériences sont consignés dans le mémoire original.

P. FREUNDLER.

Sur la théorie des solutions; Br. PAWLEWSKI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2805-2807; 13.12.97). — En réponse aux critiques d'Ostwald et de Roloff sur l'extrait d'un mémoire de l'auteur, celui-ci rappelle que son travail original fut publié il y a dix ans. Il en maintient les conclusions principales, qui sont les suivantes : 1° les températures de fusion des mélanges de 2 corps organiques soumis à la loi de Blagden, varient avec les proportions de ces corps, suivant deux droites, dont le point d'intersection correspond au mélange eutectique; 2° ce point d'intersection peut être assez bas pour que le mélange de deux corps solides constitue un liquide. Par contre, la relation établie autrefois entre le pourcentage des corps et l'abaissement moléculaire ne s'est pas toujours vérifiée.

Une irrégularité importante est présentée par les mélanges de p.-

dibromobenzol et m.-chloronitrobenzol, p.-dibromobenzol et chloronitrobenzol. Le premier obéit à la loi de Blagden ; le second suit une courbe offrant plusieurs points de rebroussement. Les anomalies inexplicables se retrouvent aussi bien par voie cryoscopique que par la méthode de fusion des mélanges. Н. СОПАН

Influence de l'association moléculaire sur l'abaissement du point de congélation et la pression osmotique des solutions.
Holland CROMPTON (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2720-2726; 22.11.97)
 L'auteur, se basant sur les considérations thermodynamiques rigoureuses, établit la formule :

$$PV = 0,099 \cdot E' \cdot \frac{x}{a}$$

P, pression osmotique; V, volume du dissolvant; E', abaissement du point de congélation pour un gr.-mol. de corps dissous; x, teneur d'association du solvant liquide; a, celui de sa vapeur.

En admettant, avec Van't Hoff, la relation $PV = RT$, on obtient

$$\frac{E'}{T} = 0,02 \cdot \frac{a}{x},$$

ou, en appelant D, la densité du solvant

$$\frac{E}{DT} = 0,2 \cdot \frac{a}{x}.$$

Si l'on examine un certain nombre de composés monomoléculaires ou associés, pour lesquels sont connues les valeurs E, T, on y voit une confirmation de la proposition de l'auteur. L'abaissement du point de congélation est influencé par le degré d'association du solvant.

Cependant, un grand nombre de combinaisons certaines associées fournissent une valeur de $\frac{x}{a}$ peu différente de 1 et

semblent obéir à l'expression : $\frac{E}{DT} = 0,2$. A cet égard, il n'y a aucune différence entre les combinaisons monomoléculaires associées, et l'auteur légitime cette vue par des considérations mathématiques simples.

Certains corps, l'eau en particulier, ne satisfont pas à cette formule. Il faut se rappeler que la valeur de E est donnée par

relation : $\pi = \frac{RT}{V} \cdot \frac{M}{P}$, dont les termes sont déterminés expérimentalement. Or, si l'on n'a aucun motif préalable de considérer le corps dissous comme associé, la valeur de M et, par suite, celle de π est trop faible. Les solvants associés, ayant tendance à dissoudre de préférence les corps associés, donneront plus souvent des valeurs anormales, puisqu'on ne sera pas toujours fixé sur la molécule du corps dissous. — Le point de congélation est modifié par l'association moléculaire, il en est, sans doute, de même de la pression osmotique. Si l'on admet, en effet, la relation de Van't Hoff ($PV = RT$), la thermodynamique permet d'établir la suivante : $\frac{rD}{T} = \text{const.}$

Une semblable loi est contredite par les faits, mais si l'on modifie la relation de Van't Hoff, en l'écrivant : $PV = \frac{x}{a} \cdot RT$, on aboutit à $\frac{rD}{T} = \text{const.} \cdot \frac{x}{a}$, formule généralement applicable. H. COPAUX.

Sur les rapports qui existent entre l'azote trivalent et l'azote pentavalent; Arthur LACHMANN (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 283-288; 8.5.98). — L'auteur a étudié l'action de HCl, de l'hydroxylamine et du zinc-éthyle sur les nitrosamines, dans le but de déterminer quels sont les cas où l'azote, primitivement trivalent, devient pentavalent. — Les chlorhydrates de nitrosodiméthylamine et nitrosodiméthylamine sont peu stables. Ils se décomposent déjà à 60°, suivant l'équation :



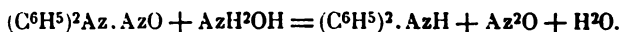
Il en est de même pour la diphénylnitrosamine; la réaction est toutefois moins vive et peut être effectuée en faisant passer un mélange de CO_2 et de HCl secs dans une solution benzénique de diphénylnitrosamine. Les gaz qui s'échappent passent dans une solution de KI, de sorte que l'I, mis en liberté, peut être dosé. La

combinaison $R^2 = Az \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown Cl \\ \diagdown AzO \end{matrix}$ est donc extrêmement instable. — La

éthylnitrosamine ne réagit pas à froid sur le zinc-éthyle; à 100°, la réaction est violente, mais elle donne principalement naissance à des produits goudronneux. Avec la diphénylnitrosamine on peut, en opérant en solution benzénique, obtenir un produit d'addition,

$(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{Az} \begin{cases} \text{AzO} \\ \text{ZnC}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{cases}$, sous la forme d'une poudre jaune, amorphe

f. à 135° , insoluble dans les dissolvants usuels. L'alcool et H₂O décomposent ce produit en donnant $\text{Zn}(\text{OH})^2$, de la diphénylamine et une base instable, volatile avec la vapeur d'eau, qui réduit la liqueur de Fehling et dont le chlorhydrate se décompose à chaud avec formation de chlorure d'éthyle. — Les nitrosamines ne réagissent pas en général avec l'hydroxylamine. Toutefois, lorsqu'on chauffe une solution alcoolique de diphénylnitrosamine avec l'hydroxylamine, il se dégage Az^2O et il se forme de la diphénylamine :



P. FREUNDLER.

Action de l'effluve sur l'air; W. A. SHENSTONE et W. F. EWANS (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 246-254 ; 4.98). — L'air, soumis à la température de 0° , à des décharges silencieuses assez espacées pour éviter tout échauffement, éprouve rapidement une contraction considérable, puis brusquement se met de nouveau à augmenter de volume pour revenir à peu de chose près à son volume primitif. La première phase de l'opération correspond à la transformation presque totale de l'oxygène en ozone. La proportion ainsi transformée s'est, dans quelques expériences, élevée jusqu'à 98 0/0. Cette transformation est beaucoup plus complète avec l'air humide qu'avec l'air sec.

Le renversement qui se produit ensuite dans la marche du phénomène correspond à l'apparition du peroxyde d'azote qui ne prend naissance sous l'action de la décharge silencieuse qu'en présence d'un excès d'azote. Dès qu'il s'est formé une petite quantité de ce gaz, quelques millièmes du volume total, la décomposition de l'ozone se produit rapidement sous l'action de la décharge silencieuse; elle s'arrête dès que la décharge est interrompue, pourvu que la température ne dépasse pas 0° .

Quand, avant l'action de l'effluve, on fait jaillir quelques étincelles qui produisent de suite des vapeurs nitreuses, toute formation ultérieure d'ozone en quantité un peu notable devient impossible.

Le dosage des vapeurs nitreuses a été effectué en les absorbant par une sol. de KOH et dosant le nitrite formé par l'intensité de la coloration rouge qu'il donne avec le réactif de Riegler constitué par l'acide 1 : 4-naphtylaminesulfonique.

LE CHATELIER.

peroxyde d'ammonium; P. MELIKOFF et L. PISSARJEWSKY *ibid. G.*, t. 30, p. 3144-3146; 10.1.98). — H^2O^2 et AzH^3 , en solution éthérée, réagissent à 20° , avec formation de peroxyde d'ammonia, liquide lourd et peu mobile, insol. dans l'éther, et d'autant plus abondant que la température est plus basse. Ce corps est instantanément dissocié en ses composants, H^2O^2 et AzH^3 ; il possède une réaction alcaline, se dissout dans l'alcool et irrite la peau comme H^2O^2 . Il est attaqué par SO^4H^2 , avec formation de H^2O^2 , les alcalis, avec dégagement d' AzH^3 . Sa sol. aqueuse se décompose en donnant de l'oxygène et une petite quantité de nitrite d'ammonium.

À la température de solidification de CO^2 , ce liquide se prend en une masse cristalline qui, lavée à l'éther anhydre et desséchée par courant d'air, possède la composition: $(AzH^4)^2O^2 + 2H^2O^2 + 10H^2O$ et teneur variable en eau de cristallisation. H. COPAUX.

Préparation de l'acide cyanhydrique et de l'oxyde de carbone; WADE et L.-C. PANTING (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 255-258; 19). — La décomposition de KCy par SO^4H^2 peut donner suivant les conditions de l'expérience presque exclusivement HCy ou CO .

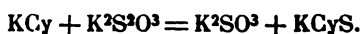
Pour préparer HCy sec, on fait arriver goutte à goutte sur 10 grammes de KCy en morceaux, un mélange à volumes égaux. SO^4H^2 et de H^2O . La chaleur dégagée par la réaction suffit pour maintenir en solution SO^4KH formé. Le gaz traverse des tubes à $CaCl^2$ maintenus à 35° , puis est condensé dans deux tubes U successifs, refroidis le 1^{er} à -10° et le second à -20° . À la fin de l'expérience, on fait bouillir la fiole pour chasser HCy resté en dissolution. On recueille 38,5 grammes de HCy au lieu de 40,8, rendement théorique. Un même poids de ferrocyanure n'aurait donné que 15 grammes d'acide. Pour avoir HCy tout à fait exempt d'eau, on le redistille, sur P^2O^5 ; il passe à la distillation en abaissement entre $26^\circ,2$ et $26^\circ,3$.

L'oxyde de carbone se prépare de la même façon en remplaçant l'acide étendu par l'acide concentré; le gaz traverse un flacon lavé à $NaOH$ qui retient les petites quantités de HCy , CO^2 et SO^2 mêlées en même temps que CO . On obtient avec 100 grammes de KCy , 30 litres de CO au lieu de 35 rendement théorique.

LE CHATELIER.

Réaction des cyanures sur les hyposulfites; R. DOBBIN (*Chem. News*, t. 77, p. 131; 25.3.98). — Le cyanure de potas-

sium et l'hyposulfite en solution concentrée réagissent lentement à la température ordinaire en donnant un sulfite et un sulfocyanate.



La réaction est achevée au bout d'une semaine environ.

LE CHATELIER.

Action de l'acide carbonique sur l'aluminate de soude :
C. DAY (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 707-728 ; 11.97). — Après une revue très détaillée des recherches antérieures sur le carbonate d'alumine, l'auteur expose les résultats d'expériences nombreuses qu'il a poursuivies sur la décomposition de l'aluminate de soude par l'acide carbonique. Son attention a été attirée sur ce sujet par l'analyse d'un échantillon d'alumine soluble dans les acides achetés dans le commerce. Les deux analyses ci-dessous rapportent (I) à l'échantillon original et (II) au même échantillon après lavage à l'eau bouillante et dessiccation au bain-marie :

	I.	II.
CO ²	26.38	17.35
H ² O	20.23	22.35
Al ² O ³	31.63	48.88
Na ² O	21.30	12.22
	99.54	100.76

En décomposant l'aluminate de soude par un excès d'acide carbonique, la composition du précipité a varié suivant les conditions du lavage entre les compositions extrêmes suivantes :

CO ²	24.72	9.06
H ² O	21.74	42.29
Al ² O ³	38.02	49.85
Na ² O	17.38	0.23
	101.86	101.43

Ces nombres impliquent l'existence d'un carbonate basique d'alumine.

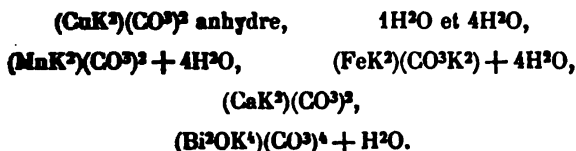
LE CHATELIER.

Sur quelques carbonates doubles ; W. E. REYNOLDS (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 262-267 ; 4.98). — De nouveaux carbonates doubles cristallisés ont été obtenus en introduisant des acétates métalliques finement pulvérisés dans une solution concentrée de CO² (*D* = 1.55) chauffée vers 70°. — Les cristaux obtenus par refroidissement

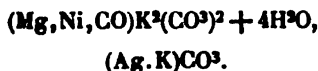
sont lavés sur un filtre avec un mélange de 2 volumes d'alcool pour 1 volume de glycérine. Le liquide surnage la solution de CO_3K^2 sans s'y mêler et cependant la déplace très complètement ; la glycérine est ensuite enlevée par un lavage à l'alcool absolu.

Les sels préparés par ce procédé sont les suivants :

1° *Sels nouveaux.*



2° *Sels connus.*



Tous ces sels se décomposent au contact de l'eau.

LE CHATELIER.

Sur les sels de l'acide azothydrique; L. M. DENNIS, C. H. BENEDICT et A. G. GILL (*Am. chem. Soc.*, t. 20, p. 225-232; 20.1.98).

— Les auteurs décrivent un certain nombre d'azotures métalliques. L'azoture de lithium $\text{LiAz}^3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ s'obtient, comme les suivants, en neutralisant une solution aqueuse d'acide azothydrique par de la lithine. Il cristallise en aiguilles hygroscopiques, solubles dans l'alcool et H_2O . Le sel de sodium Az^3Na est cristallisé. On peut le fondre sans le décomposer. L'azoture de potassium Az^3K se décompose lorsqu'on chauffe sa solution aqueuse. Il est peu soluble dans l'alcool. — Le sel de rubidium Az^3Rb et celui de césium CaAz^3 se présentent sous la forme d'aiguilles incolores, solubles dans H_2O , peu solubles dans l'alcool. — L'azoture de calcium CaAz^6 est mal cristallisé. Il détone à chaud. Le sel de strontium SrAz^6 est analogue au précédent. Celui de baryum $\text{BaAz}^6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristallise en aiguilles brillantes, peu solubles dans l'eau. Ces sels ont été examinés par M. Gill au point de vue cristallographique. Ceux de lithium et de sodium semblent appartenir au système hexagonal ; les sels de potassium, de césium et de rubidium au système quadratique ; ceux de calcium et de strontium, au système orthorhombique, et celui de baryum au système triclinique.

P. FREUNDLER.

Sels manganiques; C. E. RICE (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 258-261, 4.98). — On obtient le sel double $MnCl^{12}.2AzH^4Cl.H^2O$ en traitant 50 gr. d'un oxyde supérieur du manganèse par 250 gr. d'acide chlorhydrique maintenu dans un mélange réfrigérant de glace et de sel, et saturé à reflux par HCl gazeux. On décante au bout d'un 1/2 heure le liquide clair et on y ajoute AzH^4Cl . Il se forme peu à peu des cristaux rouge rubis du sel double. Ce sel sec ne se décompose que au-dessus de 100° ; en présence de l'eau, il se décompose immédiatement avec précipitation d'oxydes bruns de manganèse.

Le sel de K se prépare de la même façon.

LE CHATELIER.

Expériences sur l'action exercée par différents corps sur les plaques photographiques; W.-P. RUSSEL (*Chem. News*, t. 77, p. 167-171; 15.4.98). — Un certain nombre de corps placés au voisinage d'une plaque photographique, pendant un temps suffisant l'impressionnent comme le ferait la lumière. Parmi les corps les plus actifs sont l'essence de térébenthine, l'huile de lin bouillie, les terpinés et certaines aldéhydes; parmi les métaux: le zinc, le magnésium, le cadmium et l'aluminium, tous corps facilement oxydables. Cette action n'est pas arrêtée, mais seulement ralentie par des écrans en gélatine, en gomme, en celluloïd; elle l'est au contraire par le verre ou le mica.

Des corps inactifs comme l'alcool, le mercure, deviennent extrêmement actifs, quand on y met en dissolution ou en digestion de petites quantités d'un corps actif comme le zinc.

Toutes les expériences faites par l'auteur tendent à prouver que l'action s'exerce par l'intermédiaire d'une matière volatile.

LE CHATELIER.

Quelques éléments rares des salins de betteraves; E. v. LIPPMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3037-3039; 10.1.98). — Les salins de betteraves renferment parfois du lithium, du titane et du manganèse, déjà signalés dans la composition des sols ou des cendres végétales.

Le strontium y remplace fréquemment la chaux, dans une notable proportion. Sa présence ne paraît pas incommoder les animaux nourris de plantes stroncifères; il peut, au contraire, exercer une influence physiologique fâcheuse sur certains individus. L'auteur a constaté plusieurs cas d'eczéma dus au travail des sels de Sr.

H. COPAUX.

de de Koster pour le dosage du carbone et de l'hydrogène. — **BAHNEE** et **A. LANDER** (*Chem. News*, t. 77, p. 215-198). — Dans une étude comparative des diverses méthodes proposées pour l'analyse organique, les auteurs se sont brièvement occupés de la méthode indiquée en 1878 par **Storper** et recommandée dans divers ouvrages récents de chimie. La caractéristique de cette méthode est d'effectuer la combustion dans un courant d'oxygène au contact d'amiante platinée. Les résultats n'ont été satisfaisants, ni pour les matières volatiles, ni pour les matières difficilement combustibles.

LE CHATELIER.

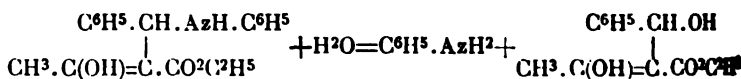
Le dosage du fer et du manganèse en présence de l'acide chromique ; **H. BREARLEY** (*Chem. News*, t. 77, p. 49, 151 et 179; 1898). — Étude très développée avec nombreuses expériences à l'appui, sur les diverses méthodes analytiques qui ont été proposées pour doser le fer, le cobalt et le manganèse en présence de l'acide chromique.

LE CHATELIER.

CHIMIE ORGANIQUE.

La tautomérie de l'éther acétylacétique et des composés benzéniques ; **Robert SCHIFF** (*D. ch. G.*, t. 31, p. 601-609; 25.4.98). — L'auteur a montré précédemment qu'on pouvait séparer les modifications tautomériques de l'éther acétylacétique en les traitant à la benzylidène-aniline (*Ibid.*, t. 31, p. 205). Depuis lors, il a trouvé que des traces de pipéridine transforment la forme cétonique de cette combinaison (f. à 103°), en forme énolique (f. à 79°). Il a également trouvé que des traces d'éthylate de sodium agissent de la même façon. Ainsi, en ajoutant quelques gouttes de pipéridine à une solution benzénique de la modification énolique ou du mélange des deux modifications, on obtient au bout de 24 heures, par addition d'eau, un précipité de la modification cétonique pure, f. à 79°. L'opération inverse dans le cas de l'éthylate de sodium, ce qui est, pour l'éther acétylacétique fraîchement préparé, et fabriqué avec l'acétate d'éthyle riche en alcool est constitué sensiblement de la même modification énolique. Celle-ci est assez stable et peut être conservée sans subir d'isomérisation. La forme cétonique est bien

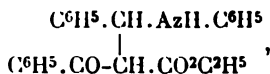
moins stable; son produit d'addition avec la benzylidène-aniline ne peut pas être recristallisé. — L'auteur a effectué également des expériences colorimétriques avec FeCl_3 ; il arrive à la conclusion que la coloration rouge sang est bien due à la présence d'un groupement $-\text{C}(\text{OH})=\text{C}-$, mais que l'intensité de cette coloration n'est pas proportionnelle à la concentration de la forme énolique. Les produits d'addition tautomériques de l'éther acétylacétique de la benzylidène-aniline peuvent être transformés sans isomérisation dans d'autres combinaisons. Ainsi, en traitant la combinaison fusible à 103° par l'éthylate de Na, puis précipitant ensuite par H_2O , on obtient un produit huileux, qui se solidifie lentement, tandis que de l'aniline est mise en liberté :



Cet éther oxybenzylacétylacétique cristallise dans le benzène en aiguilles soyeuses f. à 150° , solubles dans l'alcool et les alcalis, insolubles dans HCl . FeCl_3 le colore lentement en violet. — Le

composé isomérique $\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ obtenu de la même façon à partir du benzylidène-anilido-acétylacétate d'éthyle f. à 78° , fond à $133-134^\circ$. — La forme mixte fond vers 120° . En chauffant les trois modifications avec de l'anhydride acétique, on obtient un

dérivé mono-acétylé unique $\text{C}^{15}\text{H}^{18}\text{O}^5$, qui fond à 151° . — L'éther benzoylacétique se combine aussi à la benzylidène-aniline pour donner naissance à deux modifications. La forme cétonique



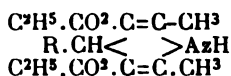
s'obtient par union directe des composants en solution benzénique; cristaux blancs, f. à 101° , dont la solution alcoolique est colorée en rouge par FeCl_3 , lentement à froid, rapidement à chaud. Si l'on opère en présence d'éthylate de Na, on obtient la forme énolique, masse cristalline pyroélectrique, f. à 122° . — L'éther benzylidène-diacétylacétique de Hantsch (*D. ch. G.*, t. 18, p. 2583), existe normalement sous la forme cétonique. L'éthylate de sodium le transforme dans la modification énolique qui est peu stable, et qui perd peu à peu la faculté de se colorer en rouge par FeCl_3 .

Sur une synthèse des éthers alcoylidène-acétylacétiques; E. KNOEVENAGEL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 730-737; 25.4.98).— L'auteur a montré précédemment que l'aldéhyde benzoïque s'unit molécule à molécule avec l'éther acétylacétique, à basse température, en présence d'une trace de pipéridine ou de diéthylamine, tandis qu'à chaud, une molécule d'aldéhyde se combine à 2 mol. d'éther. — La 1^{re} de ces réactions a été étendue à d'autres aldéhydes. Le mélange des 2 composants est refroidi à $-10-15^{\circ}$, additionné de quelques gouttes de pipéridine, et abandonné pendant 2 ou 3 jours à lui-même. Le produit est ensuite lavé à l'eau acidulée, et purifié par une distillation dans le vide ou par cristallisation. — L'*éther cuminylidène-acétylacétique* $C^2H^7.C^6H^4.CH=C\begin{smallmatrix} COCH^3 \\ CO^2C^2H^5 \end{smallmatrix}$ est liquide et bout à 198° sous 100 mm. Il se combine à une 2^e mol. d'éther acétylacétique sous l'influence de la pipéridine, en donnant naissance à l'éther cuminylidène-bis-acétylacétique, f. à 131° . — L'*éther m.-nitrobenzylidèneacétylacétique* $AzO^2.C^6H^4.CH=C\begin{smallmatrix} COCH^3 \\ CO^2C^2H^5 \end{smallmatrix}$ cristallise en prismes vitreux f. à 110° . — L'aldéhyde salicylique et l'éther acétylacétique s'unissent de même pour donner naissance à l'*acétylcoumarine* $C^6H^4\begin{smallmatrix} O-CO \\ | \\ CH=C.CO.CH^3 \end{smallmatrix}$, aiguilles f. à 120° , solubles dans les dissolvants organiques, H^2O bouillante et dans les alcalis dilués. KOH bouillante la dédouble en régénérant l'aldéhyde salicylique. La *phénylhydrazone* cristallise en aiguilles orangées f. à 186° , solubles dans les dissolvants organiques bouillants sauf la ligroïne, insolubles dans H^2O . HCl concentré dissout cette hydrazone avec une coloration rouge sang; il la transforme en un composé f. à 152° , qui n'a pas été étudié. Le *dérivé sodé de la phénylhydrazone* cristallise en aiguilles blanches hygroscopiques f. à 160° . — L'*oxime de l'acétylcoumarine*, f. à 206° ; masse cristalline soluble dans les dissolvants usuels et dans les alcalis. — L'*éther furturylidène-acétylacétique* fond à 62° et bout à 172° sous 10 mm. — L'*éther cinnamyldène-acétylacétique* $C^6H^5.CH=CH.CH=C\begin{smallmatrix} COCH^3 \\ CO^2C^2H^5 \end{smallmatrix}$ distille à $213-214^{\circ}$ sous 17 mm. Rendement : 40 0/0. — L'*éther éthyldène-acétylacétique* $CH^3.CH=C\begin{smallmatrix} COCH^3 \\ CO^2C^2H^5 \end{smallmatrix}$ constitue un liquide mobile qui bout à 94° sous 9 mm. et à 107° sous 20 mm. On peut, dans sa préparation, remplacer la pipéridine par de l'ammoniaque alcoolique à 8.5 0/0. — L'*éther isobutyldène-acétylacétique* est liquide et bout à $219-$

222° sous la pression normale et à 118-124° sous 12 mm. Rendement 80 0/0. Il est doué d'une odeur poivrée. L'acide correspondant cristallise en fines aiguilles, f. à 65°, solubles dans l'éther. — L'éther isoamylidène-acétylacétique est également liquide et bout à 136-138° sous 9 mm. $D_{21} = 0.9623$. — L'éther oenanthydène-acétylacétique $C^8H^{13}.CH=C<\begin{smallmatrix} CO.CH^3 \\ CO^2.C^2H^5 \end{smallmatrix}$ bout à 145° sous 10 mm. $D_{21} = 0.9647$. Rendement 80-85 0/0. P. FREUNDLER.

Sur le mécanisme de la condensation entre les aldéhydes et l'éther acétylacétique au moyen de l'ammoniaque et des amines; E. KNOEVENAGEL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 738-748; 25.4.98). — L'auteur a étudié spécialement les condensations qui s'effectuent entre les éthers acétylacétiques et les aldéhydes en présence de l'ammoniaque et des bases azotées. Il a pu établir les règles suivantes :

On obtient un dérivé dihydropyridique du type :



dans les cas suivants :

1° Lorsqu'on fait agir l'aldéhyde sur l'éther acétylacétique en présence d' AzH^3 ; ou, ce qui revient au même, un aldéhydate d' AzH^3 ou une hydramide sur l'éther acétylacétique; 2° En faisant agir une aldéhyde sur l'éther β -amino-crotonique $C^2H^5.CO^2.CH=C(AzH^2).CH^3$; 3° En traitant par AzH^3 un mélange d'éther acétylacétique et d'un produit de condensation de ce dernier avec une aldéhyde; ou encore en faisant agir sur ce produit de condensation l'éther β -aminocrotonique.

On obtient à basse température un produit de condensation non azoté du type $C^2H^5.CO^2.C<\begin{smallmatrix} CO.CH^3 \\ CH.R \end{smallmatrix}$, et à haute température un

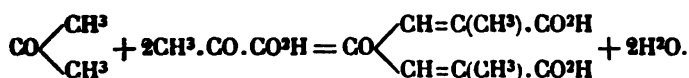
produit du type $R.CH<\begin{smallmatrix} CH<\begin{smallmatrix} CO.CH^3 \\ CO^2.C^2H^5 \end{smallmatrix} \\ CH<\begin{smallmatrix} CO.CH^3 \\ CO^2.C^2H^5 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$ dans les cas suivants :

1° Lorsqu'on fait agir une amine primaire ou secondaire sur un mélange d'aldéhyde et d'éther acétylacétique, ou, ce qui revient au même, le produit de condensation d'une amine et d'une aldéhyde $R.CH=(AzR'^2)^2$ sur l'éther acétylacétique; 2° en faisant agir une aldéhyde sur un éther β -dialcoylamidocrotonique, ou une amine primaire ou secondaire sur un mélange d'éther acétylacé-

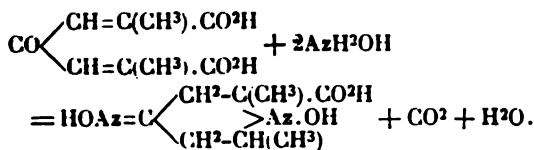
pe et du produit de condensation de ce dernier avec une aldéhyde; 3° on traite ce dernier produit de condensation par un éther β -dialcoylaminocrotonique. — L'auteur a effectué un grand nombre d'expériences pour vérifier expérimentalement toutes ces choses. Ces expériences sont relatées en détail dans le mémoire original. Chemin faisant, il a préparé l'éther β -pipéridocrotonique $C_{10}H_{17}NO_2$, en condensant la pipéridine avec l'éther acétylacétique. Liquide visqueux, incristallisable, qui bout à 169° sous 15 mm.

P. FREUNDLER.

Sur l'acide acétone bis-pyruvique (carbonyldiméthacrylique); O. DOEBNER (*D. ch. G.*, t. 34, p. 681-686; 25.4.98). — L'acide pyruvique peut être condensé avec l'acétone en donnant naissance à l'anhydride d'un acide acétone dipyruvique :

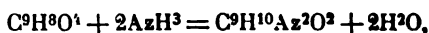


On chauffe 1/2 heure au bain d'huile un mélange d'acide pyruvique (90 gr.), d'acétone (45 gr.), d'acide acétique (120 gr.) et de H^2SO_4 concentré (180 gr.). On précipite ensuite la masse par l'eau glacée et on fait cristalliser dans l'alcool. Tables rectangulaires, f. à 166° ; Eb. 234° sous 20 mm.; cet anhydride est soluble dans les dissolvants organiques, sauf CS_2 , et dans les alcalis, insoluble dans H_2O . — Il réduit les sels de Cu et d'Ag. — Le sel de sodium $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5\text{Na}_2.6\text{H}_2\text{O}$ cristallise en tables qui deviennent anhydres à 130° . Celui de potassium $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5\text{K}_2.2\text{H}_2\text{O}$ se présente sous la forme d'aiguilles; celui d'Ag est un précipité gélatineux soluble dans AzH_3 . Le sel de Cu est verdâtre. L'éther éthylique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ constitue un liquide incolore. — La phénylhydrazide $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5(\text{AzH}.\text{AzH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$ cristallise dans l'alcool en prismes orangés f. à 206° . Lorsqu'on chauffe le sel de K avec du chlorhydrate d'hydroxylamine, il se dégage CO_2 , et on obtient une oxime $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Az}_2\text{O}_4$, suivant l'équation :



Cette oxime d'un acide Az-oxydiméthylpipéridone-carbonique, cristallise en aiguilles f. à 209° , solubles dans les alcalis et les

acides minéraux, insolubles dans H^2O , l'alcool et l'éther. En chauffant l'anhydride primitif avec AzH^3 aqueuse à 150° , en vase clos pendant 5 heures, on obtient une *diimide*



aiguilles solubles dans les acides, sublimables à 280° . En traitant l'anhydride acétone-dipyruvique par l'amalgame de Na à 3 0/0 en solution alcoolique, à chaud, on obtient de l'*anhydride acétone-propionique* $C^9H^{12}O^4$, sous forme d'une huile à odeur rance. Le brome se fixe également à chaud sur l'anhydride acétone-dipyruvique en donnant un *tétrabromure* $C^9H^8O^4Br^4$, qui cristallise en aiguilles f. à 178° , solubles dans l'alcool. P. FREUNDLER.

Sur les deux diaminopentanes 2.4 inactifs; C. HARRIES et T. HAGA (*D. ch. G.*, t. 31, p. 550; 28.3.98). — En réduisant le dioxime de l'acétylacétone par Na et l'alcool bouillant, les auteurs ont obtenu un diaminopentane-2.4 qui constitue un liquide incolore, bouillant à $41-42^\circ$ sous 12 mm. de pression. Le *chlorhydrate* $C^5H^{14}Az^2 \cdot 2HCl$ cristallise en prismes; le *dérivé diacétylé* fond à 163° ; il est peu soluble dans l'éther. Le *dérivé dibenzoylé* $C^5H^{12}Az^2(COC^6H^5)^2$ cristallise en paillettes fusibles à 189° . — Si l'on réduit la même dioxime par l'amalgame de Na, en solution acétique, à froid, on obtient un mélange de 2 diaminopentanes isomériques, dont l'un est identique au précédent. On les sépare par l'intermédiaire des dérivés diacétylés; celui de la 2^e base est sirupeux et régénère cette dernière lorsqu'on la chauffe avec HCl concentré à 160° . Le *chlorhydrate* est déliquescent. Le *dérivé dibenzoylé* cristallise en fines aiguilles fusibles à 190° . La base elle-même bout à 30° sous 10 mm. La nature de l'isomérisie de ces 2 diaminopentanes n'est pas encore élucidée. P. FREUNDLER.

Sur les dérivés de l'hexalcoyldiarsonium; A. PARTHEIL et E. AMORT (*D. ch. G.*, t. 31, p. 596-598; 25.4.98). — Lorsqu'on chauffe l'arséniure de mercure As^3Hg^3 à 180° , en vase clos, avec le double de son poids d'un iodure alcoolique, on obtient comme principal produit un iodomercurate répondant à la formule générale $As^2(R^6)I^2 + 2HIgI^2$. Le chlorure d'Ag transforme ce sel dans le chloromercurate correspondant; l'oxyde d'Ag humide met en liberté la base arsonium correspondante $As^2R^6(OH)^2$, qui n'a pas été isolée et dont la solution se décompose à la distillation dans le vide en donnant l'acide alcoylacodylique correspondant.

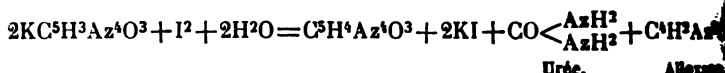
L'iodomercurate d'hexaméthyl-diarsonium $\text{As}^2(\text{CH}_3)_6\text{I}^2 + 2\text{HgI}^2$ cristallise en paillettes jaunâtres f. à 184° . — *L'iodure* $\text{As}^2(\text{CH}_3)_6\text{I}^2$, f. à 171° en se décomposant. Cristaux solubles dans H_2O . — Le *chloromercurate* $\text{As}^2(\text{CH}_3)_6\text{Cl}^2 + 2\text{HgCl}^2$ cristallise en aiguilles blanches f. à 211° . — Le *chloroplatinate* $\text{As}^2(\text{CH}_3)_6\text{Cl}^2 + \text{PtCl}^4$ se décompose sans fondre vers 245° . — *L'iodomercurate d'hexéthyl-diarsonium* $\text{As}^2(\text{C}^2\text{H}_5)_6\text{I}^2 + 2\text{HgI}^2$ cristallise en aiguilles jaunes f. à 112° ; le *chlorure* $\text{As}^2(\text{C}^2\text{H}_5)_6\text{Cl}^2$ en aiguilles déliquescentes; l'*iodure* $\text{As}^2(\text{C}^2\text{H}_5)_6\text{I}^2$ en aiguilles fusibles, avec décomposition, à 162° ; le *chloromercurate* $\text{As}^2(\text{C}^2\text{H}_5)_6\text{Cl}^2 + 2\text{HgCl}^2$, en aiguilles blanches f. à 187° ; le *chloroplatinate* $\text{As}^2(\text{C}^2\text{H}_5)_6\text{PtCl}^4$, f. à 237° . — *L'iodomercurate d'hexapropyldiarsonium* $\text{As}^2(\text{C}^3\text{H}_7)_6\text{I}^2 + 2\text{HgI}^2$ cristallise en longues aiguilles f. à 120° . L'auteur a préparé les dérivés suivants : le *chloromercurate de l'iodure* $\text{As}^2(\text{C}^3\text{H}_7)_6\text{I}^2 + 2\text{HgCl}^2$, aiguilles blanches; l'*iodure* $\text{As}^2(\text{C}^3\text{H}_7)_6\text{I}^2$, cristaux hygroscopiques, f. à 150° en se décomposant; l'*oxalate* et le *chlorure*, masse cristalline très hygroscopique; le *chloromercurate* $\text{As}^2(\text{C}^3\text{H}_7)_6\text{Cl}^2 + 2\text{HgCl}^2$, aiguilles f. à 169° ; le *chloroplatinate* $\text{As}^2(\text{C}^3\text{H}_7)_6\text{Cl}^2.\text{PtCl}^4$, paillettes ou prismes rougeâtres f. à 189° . *L'iodomercurate de l'iodure d'hexa-isopropyldiarsonium* $\text{As}^2(\text{C}^3\text{H}_7)_6\text{I}^2 + 2\text{HgI}^2$ f. à 14° ; l'*iodure* $\text{As}^2(\text{C}^3\text{H}_7)_6\text{I}^2$, f. à 150° ; aiguilles blanches, solubles dans H_2O , l'alcool et l'éther. Le *chlorure* est hygroscopique. Le *chloromercurate* $\text{As}^2(\text{C}^3\text{H}_7)_6\text{Cl}^2.2\text{HgCl}^2$ cristallise en aiguilles blanches, solubles dans l'alcool, peu solubles dans H_2O . Il fond à 171° . Le *chloroplatinate*, f. à 211° , est en cristaux jaunes, solubles dans l'alcool et H_2O bouillante. — *L'iodomercurate d'hexabutyldiarsonium* $\text{As}^2(\text{C}^4\text{H}_9)_6\text{I}^2 + 2\text{HgI}^2$ cristallise en aiguilles jaunes f. à 105° . L'*iodure* est en aiguilles incolores, f. avec décomposition. Le *chlorure* est hygroscopique et le *chloromercurate* huileux. Le *chloroplatinate* $\text{As}^2(\text{C}^4\text{H}_9)_6\text{Cl}^2.\text{PtCl}^4$ est en cristaux jaunes, f. à 147° , peu solubles dans H_2O , solubles dans l'alcool.

P. FREUNDLER.

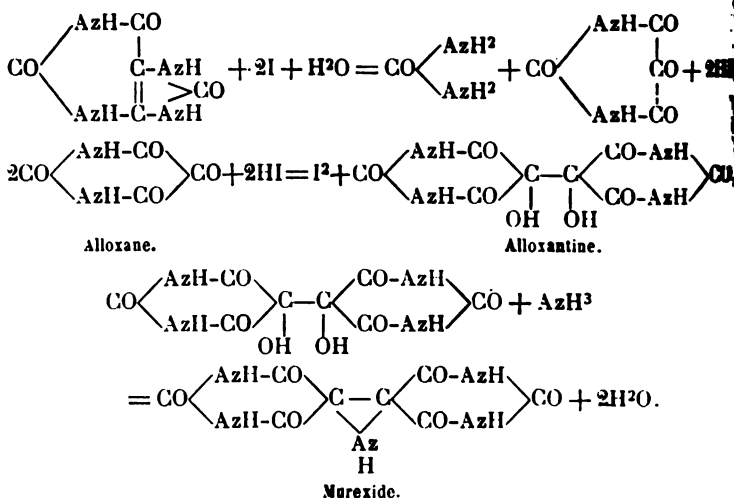
Recherches sur l'acide urique et la réaction de la murexide;

D. VITALI (*Boll. Chim. Farm.*, t. 3, p. 65; 1.2.98). — L'auteur a remarqué que très souvent les iodures contenus dans l'urine ne sont pas décelés par les moyens ordinaires (eau de brome ou de Cl ; Fe^2Cl^6 , NaAzO^2 , H^2SO^4 , etc.), il en déduit que l'I libre dégagé par la réaction, agit comme oxydant sur certaines subst. de l'urine en présence de H_2O et se transforme en HI. En effet, dans ces urines la présence de HI est facile à déceler par l'ac. iodique. L'auteur a trouvé qu'une des subst. qui sont oxydées par l'ac. iodhydrique est l'ac. urique. Si l'on ajoute quelques cristaux d'I à

une sol. d'urate de K, la coloration de I disparaît aussitôt, la forme HI et un précipité d'ac. urique qui a été mis en liberté HI. Une autre partie de l'ac. urique est transformée en alloxane urée suivant l'équation :



La présence de HI dans la solution peut être décelée par l'iodique et par les réactions suivantes. L'alloxane est réduite par l'iodique en alloxantine, et par évaporation l'urée est décomposée avec élimination d' AzH^3 , mais l'alloxantine en présence d' AzH^3 donne purpurate d' AzH^3 ou murexide, produit fortement coloré. Voir d'après l'auteur, la série de transformation que subit l'ac. urique sous l'influence de I :



Cette suite de réactions s'observe encore beaucoup mieux si l'on emploie comme oxydant le Br ou l'ac. iodique ou encore l'eau de Cl.

G. F. JAUBERT.

Sur le benzocaféate de sodium ; Francesco ROLLA (*Boll. Chim. Farm.*, t. 37, p. 100 ; 15.2.98). — Quand on mélange du benzoate de soude en sol. aq. avec de la caféine il se précipite quelquefois le benzocaféate de sodium par refroidissement. L'auteur a remarqué que cela n'arrive que s'il y a un excès de soude, aussi recommande-t-il d'ajouter quelques centigrammes d'ac. benzoïque en excès.

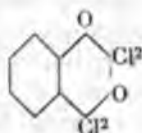
G. F. JAUBERT.

Sur les combinaisons n.-octyliques ; P. LIPINSKI (*D. R.*, 31, p. 938 ; 9.5.98). — L'auteur a préparé un certain nombre de dérivés octyliques, parmi lesquels nous citerons : l'*octyl-p-tolyl-méthyl-cétone* $C^8H^{17}.C^6H^3.CO.CH^3$, obt. en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'octylbenzène étendu de CS_2 , en présence d' $AlCl_3$; c'est une huile dont l'*oxime* fond à 42-43°. L'*octylphénylazo-naphtol* $C^8H^{17}.C^6H^3.Az^2C^{10}H^6OH$ préparé en partant de l'o.-octylbenzène est une matière colorante rouge ; le *dérivé* est en aiguilles jaunes, F. 142°. Le *p.-méthyl-octylbenzène* $C^8H^{17}.CH^3$ huile, Éb. 281-283°, F. 11-12°, a été oxydé. Le but d'établir sa constitution, il a fourni de l'acide téréphthalique par l'action de H^2SO_4 fumant un *acide sulfonique* dont les sels de Ba, de Pb et de Cu ont été analysés. L'octyltolyl par $HAZO^3$ fumant de $D=1,48$ donne un *mononitro-p.-octyltolyl* F. 19-20°, en même temps qu'un dérivé *dinitré* qui se présente sous la forme d'une huile épaisse et jaune, non distillable.

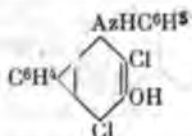
L'auteur décrit encore l'*octyltolylméthylcétone* $C^8H^{17}.C^6H^3.C(CH_3)_2$ liquide jaune pâle dont le point d'ébullition n'a pas pu être déterminé.

F. REVERDIN.

Sur le 2.4-tétrachloro-1.3-dicétotétrahydronaphtalène ; Th. ZINCKE et G. EGLY (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 300, p. 180 à 205 ; 9.3.98). — Zincke a fait connaître les dérivés 1.1-dicéto-3.4-tétrachloré et 1.1-dicéto-2.3-tétrachloré. Pour obtenir le dérivé 1.3.2.4 (méta)



les auteurs sont d'abord partis de l'*anilidodichloronaphtol* β

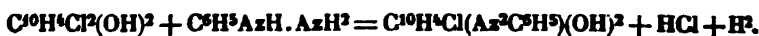


[*Bull.* (3), t. 1, p. 515] qu'ils ont traité par le chlore. Mais, depuis, on a découvert la *naphtorésorcine*, ou 1.3-dioxynaphtalène, qui se prête beaucoup mieux à la préparation du m.-dicétotétrachlorure. On fait passer à saturation un courant de Cl dans une sol. de *conc. conc.*, 3^e sér. t. xx, 1898. — Trav. étrang.

naphtorésorcine dans 10 p. d'ac. acétique pur. Après 24 h. on évapore à moitié et on traite le résidu par l'eau et un peu de HCl. L'hydrate du dicétochlorure $C^{10}H^4Cl^2O^2 \cdot 3H^2O$ se dépose alors en aiguilles aplaties qu'on purifie par cristallisation dans le benzène chaud. Cet hydrate est sol. dans l'alcool et dans l'éther. Il f. entre 80 et 90° et perd toute son eau dans le vide ou à 100-110°. Le dicétochlorure anhydre crist. dans le benzène bouil. en prismes généralement groupés en étoiles. Ses réactions et celles de son hydrate sont les mêmes : décomposition de IK; réduction par $SnCl^2$ en dichloronaphtorésorcine

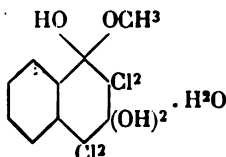
naphtorésorcine $C^8H^4 \begin{cases} C(OH)=CCl \\ CCl=C(OH) \end{cases}$ qui cristallise en aiguilles

incolores ou en lamelles nacrées, fus. à 138-139° et se sublimant déjà vers 110°, sol. dans CO^2Na^2 avec une couleur brune au contact de l'air. Son dér. *diacétylé* cristallise en aiguilles concentriques f. à 136°. — L'action de la phénylhydrazine a lieu d'après l'équation :



Le comp. *diazoïque* produit renferme le groupe $Az^2C^8H^5$ à la place du $Cl_{(4)}$. Sa sol. étherée l'abandonne en croûtes rouges, à reflets mordorés, sol. dans l'alcool, l'ac. acétique, le benzène, mais incristallisable dans ces solvants. Il f. à 190°. Le dér. *diacétylé* $C^{10}H^4Cl(Az^2C^8H^5)(OC^2H^3O)^2$ est une masse grenue d'un rouge foncé à reflets verts f. à 150°.

Si l'on fait bouillir au réfrigérant ascendant l'hydrate du dicétochlorure avec du méthanol, puis qu'on évapore l'excès de ce dernier, il reste un produit sirupeux qui se concrète par l'addition de benzène et qui cristallise dans ce liq. chaud en aiguilles fus. à 156° et donnant le dicétochlorure anhydre par dessiccation. C'est le *méthylate* auquel les auteurs assignent la constitution



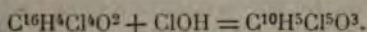
qui serait aussi celle de l'hydrate. Dans leur introduction théorique, les auteurs insistent sur cette constitution et sur les réactions du méthylate comparées à celles très différentes des méthylates des dicétochlorures *o* et *m* [*Bull.* (3), t. 10, p. 455].

Action de CO^2Na^2 sur le dicétotétrachlorure. — Elle est diffé-

rente à froid et à chaud. A *froid*, on obtient l'ac. *o*-dichloracéto-phényldichloracétique $C^6H^4 \begin{matrix} < COCCl^3H \\ < CCl^2, CO^2H \end{matrix}$ qui, après précipitation par HCl et cristall. dans le benzène chaud, se présente en aiguilles incolores ou en petits prismes fus. à 106-107°, sol. dans l'alcool et dans l'ac. acétique. Son *éther méthylique* est en aiguilles f. à 112-115°. — L'action de CO^3Na^2 à *chaud* fournit l'ac. β -dichloro- α -cétotétrahydrindène-carbonique $C^6H^4 \begin{matrix} < CO \\ > CCl^2 \\ C(OH)CO^2H \end{matrix}$ déjà décrit par

Zincke et Gerland en 1880.

Action de $CaOCl^2$ sur le m.-dicétotétrachlorure. — La réaction se représente par l'équation :



Le composé formé est l'ac. *o*-trichloracétylphényldichloracétique $C^6H^4 \begin{matrix} < CO, CCl^3 \\ < CCl^2, CO^2H \end{matrix}$ qui se forme aussi par l'action de Cl sur l'ac. di-

chloracétophényldichloracétique dissous dans la soude (voir plus haut). Ces acides sont désignés par abréviation par ac. *tétra-* et *pentachlorocétoniques*. Après avoir dissous l'hydrate de dicétotétrachlorure (5 gr.) dans une sol. de $CaOCl^2$ (40 cc. à 4 0/0 ClOH) refroidie à 0°, le sel de Ca de l'ac. pentachloré se sépare en flocons volumineux. L'acide pure cristallise en aiguilles ou en tables clinorh. sol. dans l'ac. acétique et l'alcool, peu dans le benzène. Il f. à 135° et se décompose à 150-160° en donnant d'abord l'anhy-

dride, puis du dichlorométhylène-phtalyle $C^6H^4 \begin{matrix} < C=CCl^2 \\ > O \\ CO \end{matrix}$ décrit

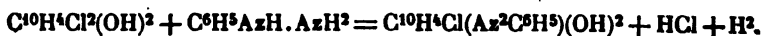
par Zincke et Cooksey. — Traité à chaud par CO^3Na^2 , il fournit l'ac. trichloracétophénylène-carbonique $C^6H^4 \begin{matrix} < COCCl^3 \\ < CO^2H \end{matrix}$, tandis que les alcalis caustiques en séparent immédiatement $CHCl^3$. — Le sel $C^{10}H^4Cl^5O^3Na$ de l'ac. trichloracétylphényldichloracétique est sol. dans l'alcool, peu dans l'eau froide; l'*éth. méthylique* $C^{10}H^4Cl^5O^3CH^3$ est en aiguilles incolores f. à 108-109°. L'*anhydride* $C^{10}H^4Cl^{10}O^5$ se présente en lamelles f. à 224°, mais se sublimant déjà vers 160° en fines aiguilles. — L'eau bouil. agit sur l'ac. pentachlorocétonique en donnant un produit de même composition,

l'ac. procétonique $C^6H^4 \begin{matrix} < C(OH)-CCl^3 \\ > O \\ CCl^2-CO \end{matrix}$; l'huile qui se sépare est volatile avec la vap. d'eau, douée d'une odeur péné-

naphtorésorcine dans 10 p. d'ac. acétique pur. Après 24 h. on évapore à moitié et on traite le résidu par l'eau et un peu de HCl. L'hydrate du dicétochlorure $C^{10}H^4Cl^4O^2 \cdot 3H^2O$ se dépose alors en aiguilles aplaties qu'on purifie par cristallisation dans le benzène chaud. Cet hydrate est sol. dans l'alcool et dans l'éther. Il f. entre 80 et 90° et perd toute son eau dans le vide ou à 100-110°. Le *dicétochlorure anhydre* crist. dans le benzène bouil. en prismes généralement groupés en étoiles. Ses réactions et celles de son hydrate sont les mêmes : décomposition de IK; réduction par $SnCl^2$ en *dichloro-*

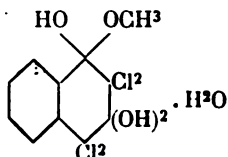
naphtorésorcine $C^6H^4 \begin{cases} C(OH)=CCl \\ CCl=C(OH) \end{cases}$ qui cristallise en aiguilles

incolores ou en lamelles nacrées, fus. à 138-139° et se sublimant déjà vers 140°, sol. dans CO^3Na^2 avec une couleur brune au contact de l'air. Son dér. *diacétylé* cristallise en aiguilles concentriques f. à 136°. — L'action de la phénylhydrazine a lieu d'après l'équation :



Le comp. *diazoïque* produit renferme le groupe $Az^2C^6H^5$ à la place du $Cl_{(4)}$. Sa sol. étherée l'abandonne en croûtes rouges, à reflets mordorés, sol. dans l'alcool, l'ac. acétique, le benzène, mais incristallisable dans ces solvants. Il f. à 190°. Le dér. *diacétylé* $C^{10}H^4Cl(Az^2C^6H^5)(OC^2H^3O)^2$ est une masse grenue d'un rouge foncé à reflets verts f. à 150°.

Si l'on fait bouillir au réfrigérant ascendant l'hydrate du dicétochlorure avec du méthanol, puis qu'on évapore l'excès de ce dernier, il reste un produit sirupeux qui se concrète par l'addition de benzène et qui cristallise dans ce liq. chaud en aiguilles fus. à 156° et donnant le dicétochlorure anhydre par dessiccation. C'est le *méthylate* auquel les auteurs assignent la constitution



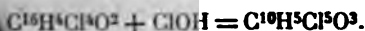
qui serait aussi celle de l'hydrate. Dans leur introduction théorique, les auteurs insistent sur cette constitution et sur les réactions du méthylate comparées à celles très différentes des méthylates des dicétochlorures *o* et *m* [*Bull.* (3), t. 10, p. 455].

Action de CO^3Na^2 sur le dicétotétrachlorure. — Elle est diffé-

rente à froid et à chaud. A froid, on obtient l'ac. *o.*-dichloracéto-phényldichloracétique $C^6H^4 \begin{matrix} \text{COCCl}^2\text{H} \\ \text{CCl}^2\text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$ qui, après précipitation par HCl et cristall. dans le benzène chaud, se présente en aiguilles incolores ou en petits prismes fus. à 106-107°, sol. dans l'alcool et dans l'ac. acétique. Son *éther méthylique* est en aiguilles f. à 114-115°. — L'action de CO^2Na^2 à chaud fournit l'ac. β -dichloro- α -éthoxy-*o*-drindène-carbonique $C^6H^4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CCl}^2 \\ \text{C}(\text{OH})\text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$ déjà décrit par

Zincke et Gerland en 1880.

Action de CaOCl^2 sur le m.-dicétotétrachlorure. — La réaction se représente par l'équation :



Le composé formé est l'ac. *o.*-trichloracétylphényldichloracétique $C^6H^4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CCl}^3 \\ \text{CCl}^3 \cdot \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$ qui se forme aussi par l'action de Cl sur l'ac. di-

chloracétophényldichloracétique dissous dans la soude (voir plus haut). Ces acides sont désignés par abréviation par ac. *tétra-* et *pentachlorocétoniques*. Après avoir dissous l'hydrate de dicétotétrachlorure (5 gr.) dans une sol. de CaOCl^2 (40 cc. à 4 0/0 ClOH) refroidie à 0°, le sel de Ca de l'ac. pentachloré se sépare en flocons volumineux. L'acide libre cristallise en aiguilles ou en tables clinorh. sol. dans l'ac. acétique et l'alcool, peu dans le benzène. Il f. à 135° et se décompose à 150-160° en donnant d'abord l'anhy-

dride, puis du dichloro-éthylène-phtalyle $C^6H^4 \begin{matrix} \text{C}=\text{CCl}^2 \\ >\text{O} \\ \text{C}(\text{O}) \end{matrix}$ décrit

par Zincke et Cooksey. — Traité à chaud par CO^2Na^2 , il fournit l'ac. trichloracétophéne-carbonique $C^6H^4 \begin{matrix} \text{COCCl}^3 \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$, tandis que

les alcalis caustiques en séparent immédiatement CHCl^3 . — Le sel $C^{10}H^4Cl^{10}O^3\text{Na}$ de l'ac. trichloracétylphényldichloracétique est sol. dans l'alcool, peu dans l'eau froide; l'*éth. méthylique* $C^{10}H^4Cl^{10}O^3\text{CH}^3$ est en aiguilles incolores f. à 108-109°. L'anhydride $C^{10}H^4Cl^{10}O^3$ se présente en lamelles f. à 224°, mais se sublimant déjà vers 160° en fines aiguilles. — L'eau bouil. agit sur l'ac. pentachlorocétonique en donnant un produit de même composition,

acétonique $C^6H^4 \begin{matrix} \text{C}(\text{OH})-\text{CCl}^3 \\ >(\text{O}) \\ \text{CCl}^3-\text{C}(\text{O}) \end{matrix}$; l'huile qui

sépare est volatile avec la vap. d'eau, douée d'une odeur péné-

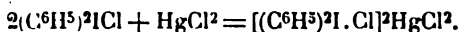
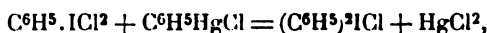
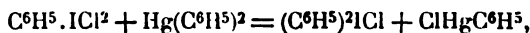
trante et cristallise facilement dans le benzène en gros crist. clinorh. f. à 139°, sol. dans l'alcool, l'éther, l'ac. acétique. — Cette oxylactone se produit aussi par l'action de CaOCl_2 sur le *méthylate de dicétotétrachlorure*. Elle est sol. dans CO_2Na^2 en régénérant l'ac. pentachlorocétonique. Elle donne un dér. acétylé qui cristallise en prismes f. à 170°.

Action de KOH sur l'ac. pentachloracétonique. — Cet ac. est dédoublé en CHCl_3 et ac. carbophényldichloracétique ou dichlorohomophtalique $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CCl}^2 \cdot \text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$; mais, pour éviter une action plus profonde, il faut dissoudre l'ac. cétonique dans le méthanol et ajouter KOH concentré à la solution jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus troublée par l'eau. Pour purifier l'ac. dichlorhomophtalique (ppté par HCl), on le fait cristalliser dans AzO^3H (de $D=1.2$) chaud, qui l'abandonne par le refroidissement en aiguilles blanches f. à 141°. Son anhydride f. à 130°. — Un excès d'alcali convertit cet acide en ac. carbobenzoylformique $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CO} \cdot \text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$ dont le sel de Ba cristallise en lamelles renfermant $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^5\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ devenant anhydres à 200°. Le sel de Ag crist. en petites aiguilles.

ED. WILLM.

Sur les iodiniums préparés par l'action des iodochlorures sur les combinaisons organo-métalliques du mercure; C. WILLGERODT (*D. ch. G.*, t. 31, p. 915; 9.5,98). — L'auteur a étudié l'action des iodochlorures sur le mercure-diphényle et sur le chlorure de mercure-phényle. Tous les iodochlorures employés ont réagi en présence d'eau sur le mercure-diphényle en donnant lieu à la formation de trois produits principaux : des chlorures d'iodinium, des sels doubles de chlorure d'iodinium, du chlorure de mercure et du chlorure de mercure-phényle.

Les iodochlorures réagissent aussi à chaud sur le chlorure de mercure-phényle en suspension dans l'eau pour donner des sels doubles et des chlorures d'iodinium :



On trouvera dans le mémoire la préparation et la description des combinaisons du diphényl-iodinium, de l'o.-tolylphényliodinium ainsi que du p.-tolylphényliodinium et du β -naphtylphényliodinium.

Dans une seconde partie, l'auteur étudie l'action de l'iodochlorure de phényle sur le mercure-éthyle et sur le chlorure d'éthyle-mercure et il conclut de cette étude que les iodochlorures et les combinaisons organo-métalliques du mercure ne donnent pas des iodiniums de la série grasse et aromatique, mais des iodiniums purement aromatiques, simples ou mixtes.

Les iodiniums de la série grasse et aromatique n'ont pu être obtenus jusqu'ici par l'auteur que par une seule méthode, l'action des iodochlorures sur les sels d'argent de l'acétylène.

F. REVERDIN.

Sur la p.-benzoyldiphénylsulfone et sur les composés qui s'y rattachent; Lyman C. NEWELL (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 302-318; 8.5.98). — Pour préparer la p.-benzoyldiphénylsulfone, l'auteur est parti de la p.-tolylphénylsulfone. Celle-ci s'obtient en traitant le chlorure de l'acide p.-toluènesulfonique par le benzène en présence de AlCl_3 , précipitant ensuite le produit par H_2O et faisant cristalliser dans l'alcool. Tables hexagonales f. à 125° (rendement 95 0/0 de la théorie). On oxyde ensuite la p.-tolylphénylsulfone par une solution acétique bouillante d'acide chromique (8 p.), ce qui donne l'acide p-phénylsulfonebenzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$, cristaux f. à 273° , solubles dans H_2O bouillante. Le sel de Ca se présente sous forme de fines aiguilles déliquescentes qui renferment 0,5 mol. H_2O . Le sel de Ba et celui de Na cristallisent également en aiguilles efflorescentes. — Le chlorure $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COCl}$, obtenu en chauffant l'acide ou ses sels à 200° avec PCl_5 , cristallise dans la ligroïne en lamelles brillantes f. à $145^\circ,8$, solubles dans l'éther et le benzène bouillant. L'amide f. à 242° ; prismes aciculaires insolubles dans l'éther et la ligroïne, solubles dans l'alcool bouillant. — L'anilide, préparée avec le chlorure en solution benzénique, se présente sous la forme de prismes transparents f. à 203° , solubles dans l'alcool bouillant, les alcalis carbonatés et HCl à chaud, insolubles dans l'éther et la ligroïne. — Pour préparer la p.-benzoyldiphénylsulfone, on chauffe le chlorure précédent avec du benzène et AlCl_3 à $70-75^\circ$. On précipite ensuite par H_2O et on fait cristalliser dans l'alcool. Aiguilles f. à 133° , solubles dans les dissolvants organiques usuels à chaud, dans AzO_3H et SO_4H_2 concentrés. KOH fondant ne décompose pas la p.-benzoyldiphénylsulfone en acide benzoïque et en diphénylsulfone. — L'hydrazone $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{smallmatrix} \text{Az}^2\text{HC}^6\text{H}_5 \\ \text{C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, obtenue en solution alcoolique, à chaud, cristallise en aiguilles d'un jaune citron, f. à 184° , solubles

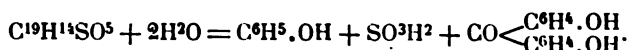
dans l'alcool. L'*oxime* cristallise en lamelles blanches f. à 201°, solubles dans l'alcool, insolubles dans H₂O. P. FREUNDLER.

Étude de quelques dérivés de l'anhydride o.-sulfobenzoïque; Michael DRUCK SOHON (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 257-278;

8.5.98). L'anhydride o.-sulfobenzoïque $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown SO^2 \end{smallmatrix} > O$ a été préparé par le procédé général, en faisant agir PCl^5 sur le sel de K et en recristallisant le produit dans le benzène. Prismes clinorhombiques f. à 129°,5. L'auteur a re préparé un certain nombre de dérivés (sels et éthers) de l'acide o.-sulfobenzoïque, dérivés qui étaient connus depuis longtemps. En chauffant l'anhydride avec des phénols à 130-135°, on obtient les phtaléines correspondantes qu'on purifie en les dissolvant dans un alcali et en les reprecipitant par

un acide. — La *phénolsulfone phtaléine* $C \begin{smallmatrix} \diagup (C^6H^4.OH)^2 \\ \diagdown C^6H^4.SO^2 \end{smallmatrix} > O$ constitue

une poudre cristalline rouge, soluble dans l'alcool et H₂O, insoluble dans l'éther. En traitant une solution acétique de ce composé par Br, on obtient un *dérivé dibromé* $C^{12}H^{12}Br^2SO^5$, sous la forme d'une poudre cristalline pourpre, soluble en violet dans les alcalis. HCl concentré est sans action sur cette sulfonephtaléine; KOH fondante la dédouble suivant l'équation :



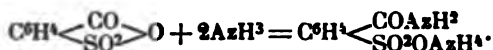
L'*o.-crésolsulfone phtaléine* $C \begin{smallmatrix} \diagup (C^6H^3(CH^3)OH)^2 \\ \diagdown C^6H^4.SO^2 \end{smallmatrix} > O$ obtenue par le

même procédé, cristallise dans H₂O en paillettes rouges, douées d'un reflet vert, solubles en pourpre dans les alcalis, et en jaune dans les acides. Le *dérivé dibromé* $C^{21}H^{16}Br^2SO^5$ s'obtient au moyen de Br en solution acétique. La *p.-crésolsulfone phtaléine* n'a pas été obtenue à l'état de pureté. La *résorcine sulfonephta-*

léine ou son anhydride $C \begin{smallmatrix} \diagup C^6H^3(OH)^2 \\ \diagdown C^6H^4.SO^2 \end{smallmatrix} > O$ constitue une poudre rouge,

dont les solutions alcalines sont fortement fluorescentes. Le *dérivé dibromé* ressemble à l'éosine. L'*hydroquinonesulfonephtaléine* est brunâtre et moins soluble dans l'alcool et dans H₂O que les dérivés précédents. — La *pyrogallolsulfonephtaléine* $C^{12}H^{10}O^3S$,

est une poudre brunâtre qui est soluble en bleu dans les alcalis, et en jaune rougeâtre dans les acides. La *m*.-amidosulfonephthaléine et la *p*.-amidosulfonephthaléine donnent une coloration d'un bleu intense avec les alcalis. — En saturant de gaz AzH^3 sec une solution éthérée d'anhydride o.-sulfamidobenzoïque, on obtient le sel ammoniacal de l'acide benzamidosulfonique, sous forme d'une poudre cristalline blanche, f. à 256° .



Le sel de Ba, $(\text{C}^6\text{H}^4\text{AzSO}^4)^2\text{Ba} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ cristallise en aiguilles brillantes; celui de K $\text{C}^6\text{H}^4\text{SO}^4\text{AzK} \cdot \text{H}^2\text{O}$ se présente sous forme d'aiguilles solubles dans l'alcool et H^2O . Les amines aromatiques ont la même action que AzH^3 . Ainsi, avec l'aniline en solution benzénique, on obtient le *benzanilidosulfonate d'aniline*

$\text{C}^6\text{H}^5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{SO}^2\text{H} \cdot \text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$; aiguilles insolubles dans l'éther et le benzène, solubles dans l'alcool dilué. Le sel de Ba correspondant

$[\text{C}^6\text{H}^5 \begin{smallmatrix} \text{COAzHC}^6\text{H}^5 \\ \text{SO}^2 \end{smallmatrix}]^2\text{Ba} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, cristallise dans l'alcool en fines

aiguilles solubles dans H^2O . Le sel d' AzH^4 , $\text{C}^{13}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{SO}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$ est également soluble dans H^2O ; aiguilles soyeuses. Le sel de K, $\text{C}^{13}\text{H}^{14}\text{AzSO}^4\text{K} \cdot \text{H}^2\text{O}$ est analogue au précédent. Celui de Cd constitue une poudre cristalline. Les sels de Na, de Cu, de Pb sont vireux. L'acide libre est incristallisable. — L'action de PCl^5 sur

le sel de K donne naissance à l'anile $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{SO}^2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{AzC}^6\text{H}^5$; aiguilles

à 190° , solubles dans l'alcool et les alcalis bouillants qui le décomposent. L'action de la p.-toluidine sur l'anhydride o.-sulfobenzoïque donne pareillement naissance au *benzo p.-toluidosulfonate*

le p.-toluidine $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{SO}^2\text{H} \cdot \text{C}^7\text{H}^7\text{AzH}^2 \\ \text{CO} \cdot \text{AzH} \cdot \text{C}^7\text{H}^7 \end{smallmatrix}$; aiguilles solubles dans

H^2O bouillante. Le sel de Ba est basique. Le sel de K renferme 1 mol. H^2O . L'acide libre est amorphe. Le tolile a déjà été décrit.

— Des composés analogues ont été obtenus avec l'o.-toluidine; le sel d'o.-toluidine, celui de Ba et celui de K cristallisent en aiguilles.

— Les amides réagissent sur l'anhydride o.-sulfobenzoïque à chaud, en donnant naissance uniquement au sel ammoniacal de l'acide.

P. FREUNDLER.

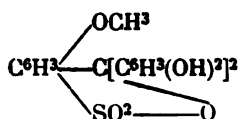
Sur l'acide p.-méthoxy-o.-sulfobenzoïque et sur quelques-uns de ses dérivés; P. R. MOALE (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 288-298; 8.5.98). — L'acide p.-méthoxy-o.-sulfobenzoïque a été

préparé en chauffant l'acide p.-diaz-o.-toluènesulfonique avec de l'alcool méthylique et transformant l'acide p.-méthoxy-o.-toluènesulfonique ainsi obtenu en sulfamide, puis en sulfimide par oxydation, et enfin, en saponifiant le produit par HCl, dilué à chaud.

— L'acide p.-méthoxy-o.-sulfobenzoïque $\text{C}^6\text{H}_3 \begin{array}{l} \diagup \text{CO}^2\text{H} \\ \text{SO}^2\text{H} \\ \diagdown \text{OCH}^3 \end{array} + 2.5\text{H}^2\text{O}$

cristallise en longues aiguilles f. à 104°, solubles dans H^2O . Le sel acide de K renferme 1 mol. H^2O . Il est soluble dans H^2O et l'alcool.

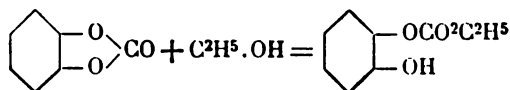
Le sel acide de Ca, $[\text{C}^6\text{H}_3(\text{OCH}^3) \begin{array}{l} \diagup \text{SO}^3 \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array}]^2\text{Ca} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ est bien cristallisé et très soluble dans H^2O . Le sel neutre renferme 1,5 mol. H^2O ; il cristallise en tables encore plus solubles. — Le sel acide de Mg, $[\text{C}^6\text{H}_7\text{O}^6\text{S}]^2\text{Mg} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ cristallise en fines aiguilles; le sel neutre est excessivement soluble. Le sel acide de Pb $[\text{C}^6\text{H}_7\text{O}^6\text{S}]^2\text{Pb} \cdot 4,5\text{H}^2\text{O}$ cristallise en fines aiguilles solubles dans H^2O , insolubles dans l'alcool. — Le sel neutre renferme 4 mol. H^2O . Aiguilles solubles dans H^2O . — L'acide méthoxy-o.-sulfobenzobenzoïque perd de l'eau lorsqu'on le chauffe à 145°, mais l'anhydride correspondant n'a pas pu être obtenu. — La p.-méthoxysultonefluorescéine



a été obtenue en chauffant à 115°, 1 mol. d'acide méthoxysulfobenzoïque avec 2 mol. de résorcine. On dissout ensuite le produit dans NaOH et on précipite par HCl. Poudre brunâtre amorphe insoluble dans les solvants usuels, sauf dans les alcalis. Les solutions alcalines ont une fluorescence verte. — La fluorescéine, obtenue de la même façon avec l'orcine, répond à la formule $\text{C}^{22}\text{H}^{20}\text{O}^6\text{S} + \text{H}^2\text{O}$. Elle ressemble à la précédente. Avec le phénol, on obtient un produit mal défini et impossible à purifier.

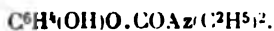
P. FREUNDLER.

Sur les carbonates des dioxybenzènes; Alf. EINHORN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 300, p. 135 à 155; 9.3.98). — Ayant remarqué qu'en concentrant à chaud une solution alcoolique de carbonate de pyrocatechine, ce composé est converti en dérivé oxéthylé (*éthylcarbonate de pyrocatechine*) :



L'auteur a étudié l'action d'autres corps, notamment des amines et reconnu que celles-ci, surtout les amines secondaires, conduisent très facilement à des dérivés de la formule $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OCOAzRR'} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$; il a ensuite étendu ses recherches aux carbonates des autres dioxy-benzènes.

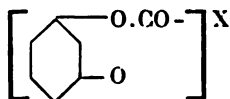
Carbonate de pyrocatéchine. — Ce composé, décrit en 1880 par Bender, s'obtient en agitant une solution froide de pyrocatéchine (73^{gr},3) dans la soude (59^{gr},3) avec une solution de $COCl^2$ (66^{gr}) dans le toluène. Une partie du carbonate se dépose immédiatement; le reste après distillation du toluène. — *Éthylcarbonate de pyrocatéchine* $C^6H^4(OH)OCO^2C^2H^5$. On fait bouillir le carbonate avec 3 p. d'alcool pendant 6 heures, puis on distille l'alcool, on lave à l'eau le résidu et on le fait cristalliser dans l'alcool étheré. Aiguilles fus. à 58°, sol. dans les alcalis; pas de réaction immédiate avec $FeCl^3$. Se dédouble par la distillation en alcool et $C^6H^4CO^2$. — *Amylecarbonate de pyrocatéchine* $C^6H^4(OH)OCO^2C^5H^{11}$. Cristallise dans la ligroïne en lamelles fus. à 53°. — *Anilide pyrocatéchine-carbonique* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O.COAzHC}^6H^5 \end{smallmatrix}$. Obtenue par molécules égales d'aniline et de carbonate au B.-M.; lamelles fus. à 146°, solubles dans l'alcool, le benzène, l'éther, etc. — *p.-Phénétidide pyrocatéchine carbonique* $C^6H^4(OH)O.CO.AzH.C^6H^4OC^2H^5$. Au carbonate délayé dans l'alcool on ajoute la quantité calculée de p.-phénétidine et on chauffe au B.-M. Le produit se dépose par le refroidissement en lamelles soyeuses fus. à 146°; une autre portion reste dissoute et est pptée par l'eau. — *Phénylhydrazide* $C^6H^4(OH)O.CO.Az^2H^2C^6H^5$. Elle cristallise dans le méthanol en lamelles fus. à 157°. — *Éthylène-diamide dipyrocatéchine-carbonique* $CH^2-AzH.CO.O.(OH)C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O.COAzHC}^6H^5 \end{smallmatrix}$. On ajoute l'éthylène-diamine au carbonate délayé dans l'alcool, dans un mél. réfrigérant; au sortir de ce mélange, le carbonate se dissout et la diamide se ppte aussitôt en lamelles nacréées fus. à 165°,5. — *Diéthylamide-pyrocatéchine-carbonique*



La réaction est très énergique à 0°; on l'achève au B.-M.; le produit se prend en masse par l'addition d'eau et cristall. dans l'alcool ou dans un mélange de ligroïne et d'éther en beaux prismes fus. à 78°, de type clinorh. (mes. de Groth). — La pipéridide

$C^6H^4(OH)O.COAzC^5H^{10}$ qui se produit déjà à 0° avec énergie ; cristall. dans l'alcool en prismes fus. à 121° . — L'action de Az^3H^4 sur le carbonate de pyrocatechine fournit un mélange des deux *hydrazides* $C^6H^4(OH)OCOAz^3H^3$ et $[C^6H^4.OH.OCO]^2Az^3H^3$ avec prédominance de l'une ou de l'autre suivant les circonstances. L'*hydrazide dipyrocatechine-carbonique* cristall. dans l'alcool en tables incolores, fus. à 207° . L'*hydrazide primaire* cristall. en aiguilles fus. à 154° , le produit se concrète à une T. plus élevée, puis fond de nouveau à 240° en se décomposant. Elle donne un *dérivé acétylé* $C^6H^{10}Az^3O^4$, poudre cristalline blanche fus. à 180° . — Traitée par les aldéhydes, cette hydrazide fournit les dér. corresp. La *benzalhydrazide* cristall. dans l'alcool en aiguilles incolores, fus. à 175° . — L'*o.-oxybenzalhydrazide* $C^6H^4(OH).OCOAz^3H=CHC^6H^4(OH)$ fournie par l'aldéhyde salicylique est en aiguilles fus. à 162° ; la *p.-benzalhydrazide* cristall. dans le méthanol étendu en lamelles fus. à 175° , renfermant 1 moléc. H^2O . — La *p.-méthoxybenzalhydrazide* $C^6H^4(OH)O.CO-Az^3H=CH(C^6H^4.OCH^3)$, obtenue avec l'aldéhyde anisique est en aiguilles fus. à 192° . — L'*éthylidènehydrazide*, fournie par l'aldéhyde éthylique, $C^6H^4(OH)OCO.Az^3H=CH.CH^3$ est une masse grenue fus. à 125° .

Carbonate de résorcine



— Pour l'obtenir exempt de chlore, il faut faire agir le phosgène (25 gr.) dissous dans le toluène, sur 30 gr. de résorcine dissoute dans 250 gr. de *pyridine*, à 0° en agitant; après une demi-heure on verse le tout dans l'eau et le carbonate se précipite; c'est une poudre amorphe, fus. à 190° ; on n'a pas pu l'obtenir cristallisé. — L'action de la *pipéridine* sur ce carbonate fournit 2 produits, l'un soluble, l'autre insoluble, la *pipéridide* $C^6H^4(OH)_m.O.CO.AzC^5H^{10}$ et la *dipipéridide* $C^6H^4(OCO.AzC^5H^{10})_{4,3}$. La première cristallise dans l'éther additionné d'alcool en tables transparentes, fus. à 122° ; la seconde cristallise dans un mélange d'éther et de ligroïne en prismes fus. à 107° .

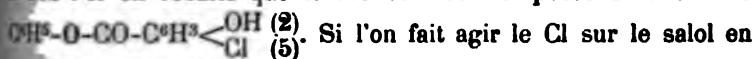
Carbonate d'hydroquinone $\left[C^6H^4 \begin{array}{c} \text{O.CO-} \\ \text{O} \end{array} (1) \right]^2$. — Obtenu comme celui de résorcine. C'est une poudre amorphe rougeâtre, ne fondant pas à 280° . Elle donne deux pipéridides, l'une insol.

dans la soude f. à 235° et n'a pu être analysée; c'est sans doute la dipipéridide; l'autre, soluble dans NaOH, cristallise en petits mamelons fus. à 270°; c'est la pipéridide $C^6H^4(OH)_4(O.CO.AzC^3H^{10})_2$. — L'hydrazide $C^6H^4(OH)OCOAz^2H^{3(1.4)}$ est une poudre cristalline blanché f. à 168°, peu soluble dans l'alcool absolu, soluble dans l'eau.

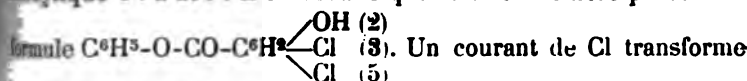
ED. WILLM.

Action du chlore sur quelques éthers du phénol et du β-naphtol; A. CURATOLO (Gazz. Chim. ital., t. 28, I, p. 154; 22.3.98).

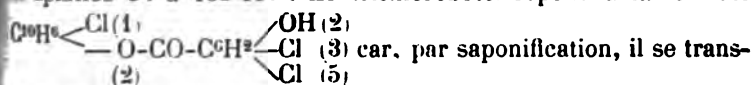
— En faisant agir Cl sur le salol en solution alc. on obtient le monochlorosalol. Crist. dans l'alc. en aiguilles F. 81-83°, ins. dans H₂O, sol. dans l'alcool, l'acide acétique, l'éther, C⁶H⁶ et CS₂. Par saponification on obtient du phénol et l'ac. 5-chlorosalicylique F. à 171°. Il en résulte que le monochlorosalol possède la formule



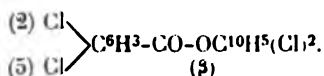
si acétique au lieu de la sol. alcoolique, il se forme un dérivé chloré. Crist. dans l'alc. en aiguilles F. à 115-116°, insol. dans H₂O, sol. dans l'ac. acétique, l'alcool, l'éther, le benzène et CS₂. Par saponification on obtient du phénol et de l'ac. 3.5-dichlorosalicylique F. à 214°. Il en résulte que le salol dichloré possède la



une solution alc. de salicylate de β-naphtyle en trichlorobétol cristallisant dans l'acide acétique bouillant en aiguilles jaunes et aplatis F. à 155-157°. Le trichlorobétol répond à la formule

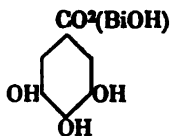


car, par saponification, il se transforme en acide salicylique dichloré (3.5) et en monochloro-β-naphtol (1.2). Si la chloruration a lieu en solution acétique, il se forme un dérivé tétrachloré F. à 192-197° qui par saponification donne de l'acide dichlorosalicylique et un mélange de dichloronaphtols F. à 90-105°. Le benzoate de β-naphtyle (benzonaphtol) est transformé aussi bien en sol. alc. qu'en sol. acétique ou dérivé tétrachloré F. à 178-180°. Le benzoate de β-naphtyle donne par saponification l'ac. 2.5 dichlorobenzoïque et un dichloronaphtol. Le tétrachlorobenzoate de β-naphtyle répond donc à la formule



G. F. JAUBERT.

Sur la constitution de l'airol; Pericle TORELLI (*Boll. chim. Farm.*, t. 37, p. 133; 1.3.98). — L'airol est l'oxyiodogallate basique de Bi :



C'est une poudre grisâtre insipide et incolore, se conservant à la lumière mais pas à l'air, H^2O la décompose également. L'airol se dissout facilement dans les acides étendus, avec H^2SO^4 concentré. il se dégage I. L'airol dissous dans HCl étendu donne avec Fe^2Cl^6 la réaction de l'ac. gallique, avec $\text{CHCl}^3 + \text{eau de Cl}$, la réaction de I et avec H^2S la réaction de Bi.

G. F. JAUBERT.

Sur la réduction des acides benzylamine-carboniques (1^{re} partie); Alf. EINHORN et J. BRANTL (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 300, p. 156 à 179; 9.3.98). — Quelques-uns des faits consignés dans ce mémoire ont déjà été signalés dans une note préalable [*Bull.* (3), t. 16, 1811]. — Ac. *o*-diéthylbenzylamine-carbonique



Son *amide*, obtenue par l'action de $\text{AzH}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ sur l'*o*-chlorométhylbenzamide cristal. dans l'alcool en pyramides aplaties f. à 117° (chloroplatinate f. à 201°; chloraurate, lamelles f. à 152°); le sel de Na, obtenu par saponification de l'amide, cristal. dans l'alcool en aiguilles déliées; l'ac. libre f. à 105°. Le sel de Ag (+ 3H²O) cristal. en prismes. Le *chloroplatinate* ($\text{C}^{12}\text{H}^{17}\text{AzO}^2 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{PtCl}^4$) cristal. en aiguilles f. à 189°; le *chloraurate* en aiguilles f. à 199°. Le *picrate* est en prismes f. à 128°. — La réduction de cet acide par Na en présence d'alc. amylique bouil. conduit, si l'on observe certaines précautions (v. le mém.), aux ac. *cis*- et *trans*-hexahydro-*o*-diéthylbenzylamine-carboniques (*loc. cit.*). Le *chloraurate* de l'ac. *trans* f. à 128°; le *picrate* à 125°. Son *éther éthylique* est un liq. distillant à 165° (25 mm.) et donne un chloraurate f. à 93°. — Rien à ajouter pour l'ac. *cis*. — Ces ac. sont accompagnés d'autres produits de réduction, non azotés, qui se rencontrent dans les eaux mères de l'ac. *trans* et qui constituent après évaporation un liq. brunâtre d'où se déposent des crist. incolores. La partie crist. étant traitée par le benzène bouillant lui abandonne de l'ac.

o-oxyméthylhexahydrobenzoïque $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} CH^2OH \\ CO^2H \end{smallmatrix}$ qui crist. par le refroidissement en prismes f. à 112° , sol. dans l'eau bouil., dans l'alcool, l'éther, etc. — La prod. épuisé par le benzène bouil. fournit par cristal. dans l'eau bouil. des lamelles f. à 220° de l'ac. *trans*-hexahydrophthalique décrit par Baeyer. Enfin, l'huile qui baigne les crist. fournit à la distillation fractionnée de l'ac. valérianique et de l'ac. *hexahydro-o*-toluïque qui passe entre 235 et 242° ; l'huile incolore douée d'une odeur désagréable et qui après quelques semaines, se prend en aiguilles f. à 52° .

Le plus intéressant de ces produits non azotés est l'ac. *o*-oxyméthylhexahydrobenzoïque. Il résulte sans doute du dédoublement de l'ac. *cis*-hexahydro-*o*-diéthylbenzyl-amine-carbonique en diéthylamine et *hexahydrophthalide* $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} CH^2 \\ CO \end{smallmatrix} > O$, puis hydratation de cette dernière qui est la lactone. On a en conséquence cherché à obtenir en réduisant la phthalide par Na et l'alcool amylique bouil. Après refroidissement au-dessous de 100° , on agite le tout avec de l'eau, on acidule la sol. aq. par SO^4H^2 , on agite avec de l'éther et on évapore la sol. éthérée; l'extrait huileux fournit une partie de l'ac. *o*-oxyméthylhexahydrobenzoïque. Pour en obtenir la totalité, il suffit de chauffer cet extrait à 150 - 160° pour obtenir l'anhydride lactonique, l'hexahydrophthalide, qu'on sépare des acides qui l'accompagnent en traitant le mélange par CO^2Na^2 qui ne dissout que ces derniers. Il ne reste plus qu'à traiter l'hydrophthalide par la soude pour obtenir le sel de Na de l'ac. *o*-oxyméthylhexahydrobenzoïque, celui-ci est identique avec le précédent. — L'hexahydrophthalide est une huile incolore douée d'une odeur spéciale, distillant à 160 - 165° (par 60 mm.), insol. dans l'eau, sol. dans les liq. organiques. — L'*o*-oxyméthylhexahydrobenzoate de méthyle $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} CH^2OH \\ CO^2CH^3 \end{smallmatrix}$ est une huile incolore distillant à 155° (18 mm.), douée d'une odeur de fraises. L'éther éthylique passe à 160 - 162° (32 mm.). Ces éthers ont été obtenus en étherifiant l'ac. par SO^4H^2 . En employant HCl et l'alcool, on obtient le *o*-chlorométhylhexahydrobenzoate d'éthyle $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} CH^2Cl \\ CO^2C^2H^5 \end{smallmatrix}$, huile jaunâtre d'une odeur de fruits, distillant à 145 - 147° (15 mm.).

L'oxydation de l'ac. *o*-oxyméthylhexahydrobenzoïque par MnO^4K fournit l'ac. *trans*-hexahydrophthalique. Chauffé avec $ZnCl^2$, il donne un dégagement de CO^2 et un carbure dont la compos. indique le méthylcyclohexahydrobenzène $C^6H^{10} = CH^2$. Traité de même, l'ac.

hexahydrotoluique fournit, outre CO^2 , de l'hexahydrotoluène C^7H^{14} passant à $97-99^\circ$.

ED. WILLM.

Sur l'ac. diméthylaniline-phtaloylique ; H. LIMPRICHT (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 300, p. 228 à 239 ; 9.3.98). — Cet acide

$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CO}-\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3)^2 \\ \text{COOH} \end{cases}$ se produit par l'action de AlCl^3 (40 gr.)

sur un mélange d'anhydr. phtalique (45 gr.), de diméthylaniline (37 gr.) et de CS^2 (200 gr.) ; on ajoute AlCl^3 par petites portions, ce qui produit une élévation de T. ; on termine par une ébullition au réfrigérant ascendant, puis on ajoute de l'eau et l'on distille dans un courant de vapeur. Le résidu résineux est dissous dans HCl ét. et chaud. L'ac. phtaloylique formé se dépose par le refroidissement en crist. jaunes, quelquefois mélangés de crist. blancs qui en constituent le chlorhydrate. On fait recrist. l'ac. dans l'alcool. Il cristallise avec ou sans alcool de crist. Ces derniers crist. sont des prismes orthorh. jaunes (angle de $85^\circ,5$). Les autres, qui renferment $\text{C}^{16}\text{H}^{15}\text{AzO}^3 + \text{C}^2\text{H}^6\text{O}$, sont des tables rhomboïdales dont le grand angle est de 123° . — Cet ac. phtaloylique f. à 205° est sol. dans l'alcool, l'acétone, peu dans l'éther, le benzène, CHCl^3 , très peu dans CS^2 , insol. dans l'eau. Le sel de Ba, $(\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{AzO}^3)^2\text{Ba}$, très sol. dans l'eau, peu dans l'alcool, est en crist. prismatiques d'un jaune pâle. Le sel de Ag est un ppté sol. dans l'eau bouil. et se déposant en agrégations de petits prismes. — Le chlorhydrate $\text{C}^{16}\text{H}^{15}\text{AzO}^3 \cdot \text{HCl}$, peu stable, se présente en lamelles incolores.

L'ac. nitrosodiméthylaniline-phtaloylique

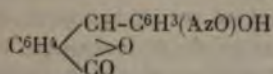


obtenu par l'action de AzO^2Na , cristallise dans l'éther aqueux en crist. pointus d'un jaune vif, contenant 1 mol. H^2O qu'ils perdent à $112-120^\circ$ en fondant ; déshydraté, le prod. se solidifie puis fond à 164° . Cet ac. est sol. dans l'alcool, peu dans l'éther et dans le benzène. Le sel de Ba est en crist. prismatiques rouges, efflorescents en devenant jaunes. — Par l'ébullition de l'ac. avec NaOH il se dégage de la diméthylamine et, en acidulant ensuite par HCl , il se ppté de l'ac. inaltéré et un produit insol. dans CHCl^3 qui crist. dans l'éther acétique en prismes jaunes f. à 178° qui sont de l'ac. nitrosophénolphtaloylique $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CO}^2\text{H})\text{COC}^6\text{H}^3(\text{AzO})\text{OH}$.

Diméthylaniline-phtalide $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CH} \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3)^2 \\ >\text{O} \\ \text{CO} \end{cases}$. — Se produit

en chauffant pendant 2 heures au B.-M. l'acide diméthylaniline-

phtaloylique avec AzH^3 et de la poudre de Zn. Mise en liberté par l'ac. acétique, elle crist. dans l'alcool en lamelles soyeuses transparentes, f. à 188° , peu sol. dans l'alcool, très peu dans l'éther. Son *dérivé nitrosé* $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO})\text{AzO}^2$ est en lamelles rhomboïdales f. à 157° , sol. dans l'alcool et dans le benzène, peu dans l'éther. Traité par la soude, il fournit la *nitrosophénol-phthalide*



qui cristallise en prismes pyramidés f. à 153° et donnant facilement le *sel de Ba* par rupture de $\begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{O}$.

Ac. diméthylanilinehydrophthaloylique $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^2\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{CH}^3)^2 \\ \diagdown \text{CO}^2\text{H} \end{array}$.

— Si la réduction de l'ac. phtaloylique par AzH^3 et Zn est prolongée pendant 12 heures vers 80° , elle donne naissance à cet hydrodérivé qui, mis en liberté par l'ac. acétique, crist. dans l'alcool en longues aiguilles sol. dans HCl, peu dans le benzène, f. à 173° . Son *sel de Ba* très sol. dans l'eau s'en sépare par l'addition d'alcool en agrégations de prismes. Son *dérivé nitrosé* crist. en prismes clinorh. ou en tables f. à 133° . ED. WILLM.

Contribution à l'étude des nitrosohydroxylamines; Eug. BAMBERGER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 574-589; 25.4.98). — L'auteur a étudié l'action d'un certain nombre d'agents sur la nitrosophénylhydroxylamine $\text{C}^6\text{H}^5\text{-Az} \begin{array}{l} \diagup \text{AzO} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ (acide diazobenzénique). Le *sel de phénylhydrazine* $\text{C}^6\text{H}^5\text{.Az}^2\text{O}^2\text{H.C}^6\text{H}^5\text{.AzH.AzH}^2$, obtenu en mélangeant des solutions alcooliques des 2 composants, cristallise en paillettes blanches f. à 110° . H^2O bouillante le décompose en phénylhydroxylamine, azoxybenzène, etc. — Le *sel d'hydroxylamine* $\text{C}^6\text{H}^5\text{.Az}^2\text{O}^2\text{H.AzH}^2\text{OH}$ se présente sous la forme de paillettes blanches, f. avec décomposition vers 121° . — La nitrosophénylhydroxylamine se décompose spontanément, soit à sec, soit en solution benzénique, déjà à la température ordinaire en donnant de l'azote, CO^2 , des traces de AzO , du nitrate de diazobenzène, du nitrosobenzène, de la di p.-dinitrodiphénylamine, de la p.-o.-dinitrodiphénylamine $\text{AzO}^2\text{.C}^6\text{H}^4\text{.AzH.C}^6\text{H}^4\text{.AzO}^2$, de la p.-nitrodiphénylamine, et enfin une substance cristallisée en aiguilles brunâtres, f. à 133° et qui n'a pas pu être identifiée avec un composé connu.

On constate aussi quelquefois la présence de traces de nitroso-*p.*-nitrodiphénylamine. Les mêmes résultats s'obtiennent lorsqu'on opère en solution dans l'éther ou dans le toluène. — L'action du nitrite de sodium ou du nitrite d'amyle sur la nitrosophénylhydroxylamine fournit une petite quantité de nitrosobenzène, et principalement du nitrate de diazobenzène. — En réduisant la nitrosophénylhydroxylamine par l'amalgame de Na en solution alcaline, on obtient de la phénylhydrazine et un sel isodiazoïque. La nitroso-*p.*-tolylhydroxylamine fournit des produits analogues. — L'oxydation par le permanganate fournit presque quantitativement du nitrobenzène. — *L'éther méthylique de l'isonitrosophénylhydroxylamine* $C^6H^5.Az^2O^2.CH^3$ a été obtenu en faisant réagir l'iodure de méthyle sur une solution du dérivé potassique dans l'alcool méthylique, à froid ou au bain-marie. On évapore ensuite; on entraîne par un courant de vapeur et on épuise par l'éther. Cet éther cristallise en prismes *f.* à 38° , solubles dans HCl, peu solubles dans H^2O ; il est doué d'une odeur agréable. — On peut également faire réagir l'iodure de méthyle sur le sel d'Ag de l'isonitrosophénylhydroxylamine en présence d'éther, ou le diazométhane sur la nitrosophénylhydroxylamine à 0° . — Cet éther a été réduit dans diverses conditions: en solution acide (zinc et acide acétique), il fournit de l'acétate de diazobenzène; en solution alcaline (amalgame de sodium et alcool), de la phénylhydrazine, mais pas trace de méthylphénylhydrazine dissymétrique; en solution neutre (alcool, poudre de zinc et acétate d'ammonium, ou mieux, amalgame d'Al), du méthoxydiazobenzène et finalement de l'acétate de diazobenzène. — La saponification du même éther par la potasse alcoolique fournit de l'isonitrosophénylhydroxylamine et une petite quantité de sel isodiazoïque. Avec $AlCl^3$ en solution benzénique, on obtient également de l'isonitrosophénylhydroxylamine.

La *nitroso-*p.*-bromophénylhydroxylamine* $Br.C^6H^4.Az^2O^2$ $\begin{smallmatrix} \text{AzO} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, préparée au moyen de AzO^2Na et HCl en solution alcoolique, cristallise dans la ligroïne en paillettes blanches, *f.* à 82° , qui se décomposent assez facilement. Le *sel de K* se présente sous forme d'aiguilles blanches, solubles dans H^2O , peu solubles dans l'alcool. — Le *sel d'Ag* constitue un précipité cristallin blanc, que H^2O décompose à chaud en donnant du bromo-nitrosobenzène. L'*éther méthylique* $Br.C^6H^4.Az^2O^2CH^3$, préparé comme le précédent, avec le sel d'Ag et l'iodure de méthyle ou avec la nitrosamine et le diazométhane, cristallise en aiguilles *f.* à 85° , solubles dans les dissolvants organiques, sauf la ligroïne, dans H^2O bouillante et SO^4H^2 .

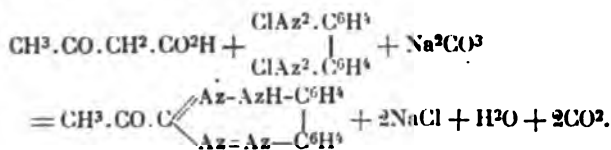
benzène, du p.-nitrodiazoamidobenzène, etc.; la réaction s'effectue toujours de la même manière.

P. FREUNDLER.

Sur la décomposition de l'acide p.-diao-o.-toluènesulfonique par l'alcool méthylique absolu en présence de certaines substances; P. R. MOALE (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 298-302; 8.5.1901). — La décomposition de l'acide p.-diao-o.-toluènesulfonique par l'alcool méthylique en présence de méthylate de sodium fournit une certaine quantité d'acide o.-toluènesulfonique et des produits carbonneux. L'éthylate de sodium conduit au même résultat. Avec la potasse, on n'obtient pas de produits définis. Si l'on emploie l'alcool absolu saturé de gaz AzH^3 , il se forme de l'acide p.-toluènesulfonique $CH^3.C^6H^3 \begin{smallmatrix} \text{AzH}^3 \\ \text{SO}^3H \end{smallmatrix}$. Avec l'aniline, on n'obtient pas un résultat analogue.

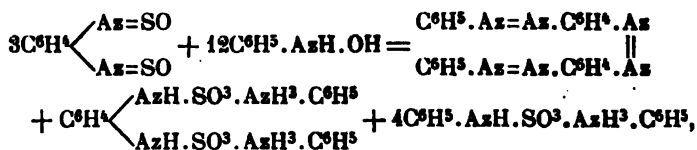
P. FREUNDLER.

Action du chlorure de tétrazodiphényle sur l'ac. acétylacétique et sur la phénylhydrazone de l'aldéhyde benzyle; H. WEDEKIND (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 300, p. 239 à 258; 9.3.98). — SUR LES COMBIN. CYCLOFORMAZYLIQUES. — D'après les résultats fournis par l'éther acétylacétique [*Bull.* (3), t. 13, p. 1010], il était à prévoir que l'ac. acétylacétique fournirait la *cycloformazyl-méthylcétone*, d'après l'équation :



On a saponifié 20 gr. d'éther acétylacétique par 10 gr. KOH avec 345 cc. H^2O ; on y a ajouté en refroidissant par de la glace une solution du chlorure tétrazoïque obtenu avec 28^{gr},5 de benzidine. Le produit brut, brun noir, a été ensuite lavé à l'eau, essoré sur une plaque de porcelaine dégraissée, puis épuisé par le chloroforme bouillant; l'addition de ligroïne à la solution chloroformique concentrée en sépare la cyclocétone, poudre d'un rouge brun amorphe, très peu soluble dans les dissolvants en général, soluble dans SO^4H^2 avec une couleur vert foncé d'où l'eau la reprécipite altérée. Le rendement est très faible, une partie du produit paraissant se polymériser. Il est à remarquer que la formazylméthylcétone ordinaire $C^{15}H^{14}Az^4O$ de Bamberger (*l.* 10, p. 634) est décolorée par SO^4H^2 en aniline et méthylcétophénotriazine. — Le

avec un bon rendement; elle prend sans doute naissance d'après l'équation :



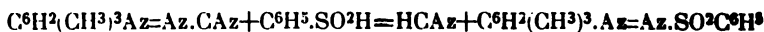
les dérivés correspondants tolyliques ont été aussi préparés. Ces combinaisons qui se présentent sous la forme de substances rouges, bien cristallisées, sont difficiles à obtenir par d'autres méthodes. On trouve dans la partie expérimentale de ce mémoire, les nombreuses expériences auxquelles ont donné lieu ces recherches.

F. REVERDIN.

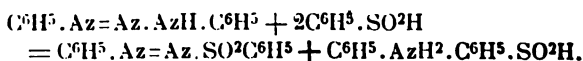
Remarques sur les diazocyanures et sur l'action des diazoïques sur l'acide benzènesulfonique; A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. 31, p. 636-642; 25.4.98). — On sait que lorsqu'on introduit du CAzK dans une solution acide d'un sel de diazonium, on obtient les cyanures syn et anti correspondants, tandis qu'en effectuant la réaction en sens inverse, on tombe sur les produits d'addition du type $\text{R}.\text{Az}=\text{Az}.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{CAz} \end{smallmatrix}$ (diazo-imidocyanures). Cette règle ne subsiste que lorsque les deux composés sont stables. Quelques fois aussi, lorsqu'on fait couler la solution du diazoïque dans le cyanure de K, on obtient d'abord le cyanure de diazonium, puis celui-ci se transforme peu à peu dans le diazo-imidocyanure (p.-bromaniline). — Les cyanures de diazoïques syn s'obtiennent facilement en faisant agir l'acide cyanhydrique sur les diazooxydes :



L'acide benzènesulfonique transforme avec la plus grande facilité les diazooxydes ou les diazocyanures en sulfones :



Les diazosulfones peuvent être obtenues également en faisant agir l'acide benzènesulfonique sur les dérivés diazoamidés.



On a préparé les mêmes sulfones à partir du p.-bromodiazooami-

benzène, du p.-nitrodiazoamidobenzène, etc.; la réaction s'effectue toujours de la même manière.

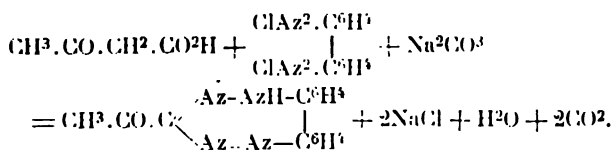
P. FREUNDLER.

Sur la décomposition de l'acide p.-diao-o.-toluènesulfonique et l'alcool méthylique absolu en présence de certaines substances ; P. R. MOALE (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 298-302; 8.5.11). — La décomposition de l'acide p.-diao-o.-toluènesulfonique et l'alcool méthylique en présence de méthylate de sodium fournit une certaine quantité d'acide o.-toluènesulfonique et des produits odoronnants. L'éthylate de sodium conduit au même résultat. Avec la potasse, on n'obtient pas de produits définis. Si l'on emploie l'alcool absolu saturé de gaz AzH_3 , il se forme de l'acide p.-toluènesulfonique $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H}$. Avec l'aniline, on n'obtient aucun résultat analogue.

P. FREUNDLER.

Action du chlorure de tétrazodiphényle sur l'ac. acétylacétique et sur la phénylhydrazone de l'aldéhyde benzylique ; H. WEDEKIND (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 300, p. 239 à 258; 9.3.98).

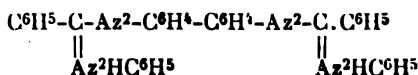
Sur les combin. cycloformazyliques. — D'après les résultats fournis par l'éther acétylacétique [*Bull. (3)*, t. 18, p. 1010], il était à prévoir que l'ac. acétylacétique fournirait la *cycloformazyl-méthylcétone*, d'après l'équation :



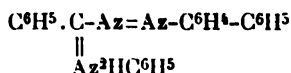
On a saponifié 20 gr. d'éther acétylacétique par 10 gr. KOH avec 345 cc. H_2O ; on y a ajouté en refroidissant par de la glace une solution du chlorure tétrazoïque obtenu avec 28^{gr},5 de benzdine. Le produit brut, brun noir, a été ensuite lavé à l'eau, essoré sur une plaque de porcelaine dégraissée, puis épuisé par le chloroforme bouillant ; l'addition de ligroïne à la solution chloroformique concentrée en sépare la cyclocétone, poudre d'un rouge brun amorphe, très peu soluble dans les dissolvants en général, sol. dans SO_4H^2 avec une couleur vert foncé d'où l'eau la reprécipite altérée. Le rendement est très faible, une partie du produit paraissant se polymériser. Il est à remarquer que la formazylméthylcétone ordinaire $\text{C}_6\text{H}_5\text{Az}^2\text{O}$ de Bamberger (*l.* 10, p. 634) est décolorée par SO_4H^2 en aniline et méthylcétophénotriazine. — Le

sulfure ammonique réduit la cycloformazylcétone en produisant un composé qui crist. dans CHCl_3 bouil. en prismes brunâtres fus. à $145-148^\circ$. — L'action de la phénylhydrazine fournit un composé brut f. à $180-185^\circ$, d'où la soude extrait un composé orange qui avec HCl ppté et qui cristallise dans CHCl_3 . Ces crist. f. à 197° et se dissolvent dans SO^4H^2 avec une couleur *cramoisi*. La partie insol. dans l'alcali est une poudre brune, f. à $205-210^\circ$, sol. dans SO^4H^2 avec une couleur *brune*, dont la composition correspond à peu près à la formule de l'hydrazone $\text{C}^{21}\text{H}^{18}\text{Az}^6$. — La cyclocétone donne par HCl et AzO^3H un prod. d'oxydation mal défini.

CHLORURE DE TÉTRAZODIPHÉNYLE ET HYDRAZONE DE LA BENZALDÉHYDE. — *Formazyldiphényle* ou *p.-phényl-formazyl-benzène*. — La diazotation de la benzidine en présence de l'hydrazone dissoute dans l'alcool ne fournit pas le produit attendu



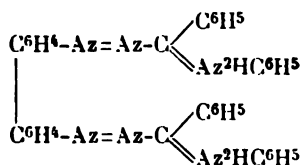
mais seulement le *formazyldiphényle*



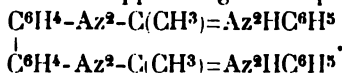
Ce résultat inattendu est évidemment dû à ce que le chlorure de tétrazodiphényle a éprouvé sous l'influence de l'alcool et de la réaction une perte de Az^2 et de HCl et que c'est le chlorure diazoïque $\text{C}^6\text{H}^5-\text{C}^6\text{H}^4-\text{Az}^2\text{Cl}$ qui réagit sur l'hydrazone. De même en faisant agir le chlorure de tétrazodiphényle en sol. alcoolique sur le phénol potassique on obtient le *p.-phényloxyazobenzène* $\text{HO}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}=\text{Az}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{C}^6\text{H}^5$.

Le *p.-phénylformazyllbenzène* $\text{C}^{25}\text{H}^{30}\text{Az}^4$ est une poudre amorphe d'un violet foncé, sol. dans CHCl_3 , d'où l'alcool la précipite lentement en un magma cristallin à reflet bronzé, f. à 174° . Il se dissout dans SO^4H^2 avec une couleur *rouge* et n'en est pas ppté par l'eau. Le rendement est très faible; il se produit en même temps du *diformazyllbenzène* (voir plus loin) et un composé à point de f. très élevé qui paraît être le produit prévu d'abord. — Le *p.-phényloxyazobenzène* $\text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}$ est une poudre brune très peu sol. dans les dissolvants neutres, sauf l'alcool et l'acétone, cristallisable dans l'aniline en lamelles bronzées, sol. à chaud dans les alcalis avec une couleur rouge, dans SO^4H^2 avec une couleur *cramoisi*. — *Diformazyllbenzène* $\text{C}^{38}\text{H}^{30}\text{Az}^8$. On l'obtient par l'action du chlorure de

Tétrazodiphényle sur l'hydrazone de l'ac. benzoylformique dissoute dans CO^2Na et refroidie à 0° , en maintenant toujours la liq. alcaline. Le dér. formazylique se dépose alors sous forme d'un ppté violet rouge qui, par dissolution dans CHCl^3 et pptation par la groïne, peut être obtenu en crist. d'un violet presque noir qui commencent à fondre à 177° et sont complètement fondus à 190° . Il est sol. dans SO^4H^2 avec une couleur vert sale; peu sol. dans alcool, très peu dans le benzène, l'acétone, etc. Sa constitution est représentée par la formule



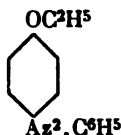
Chlorure de tétrazodiphényle et phénylhydrazone de l'ac. pyruvique. — La réaction en sol. alcaline fournit un ppté rouge brun qui est sans doute le *diformazylméthane*



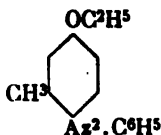
ED. WILLM.

Recherches sur les produits de réduction des combinaisons azoïques (VIII); P. JACOBSON et A. TURNBULL [*D. ch. G.*, t. 31, p. 890, 9.5.98; voir *Bull.* (3), t. 18, p. 389]. — Les auteurs ont constaté précédemment que dans la réduction des combinaisons azoïques, la présence d'un groupe CH^3 ou OC^2H^5 en position ortho relativement au groupe azoïque dans la molécule d'un éther azo-phénolique rend difficile la transposition ortho-sémidinique. On aurait pu croire d'après cela que la présence d'un second noyau benzénique aurait le même effet, mais tandis que l'un des auteurs et Fischer s'occupaient du benzène-azo-phénétol, Witt et Schmidt constataient la transposition o.-sémidinique de l'éther éthylique du benzène-azo- α -naphtol. Les résultats des recherches de Witt n'étaient cependant pas absolument comparables avec ceux des auteurs, car les conditions de réduction étaient différentes; tandis que les auteurs avaient toujours réduit en introduisant peu à peu le composé azoïque en suspension dans l'alcool dans une solution chlorhydrique de SnCl^2 , Witt, après avoir réduit dans ses premières recherches par une solution chlorhydrique de SnCl^2 , avait ensuite opéré avec SnCl^2 seul en solution alcoolique, puis ajoi-

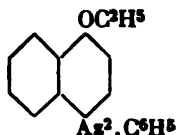
tait, une fois le liquide décoloré, HCl. Les auteurs ont donc jugé bon de réduire par la même méthode les trois éthers azophénoliques suivants :



I.



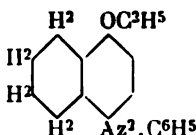
II.



III.

Ils ont constaté qu'à l'inverse du benzène-azo-phénétol, le benzène-azo-crésétol fournit moins d'o.-sémidine, mais que l'éther éthylique du benzène-azo-naphtol en fournit plus et ne donne pas de p.-sémidine.

Comme d'après Beyer, on admet généralement que l'hydrogénation détermine un développement plus grand du noyau benzénique dans l'espace, il a paru intéressant aux auteurs d'examiner comment se comporterait, dans les mêmes conditions, l'éther III tétrahydrogéné :



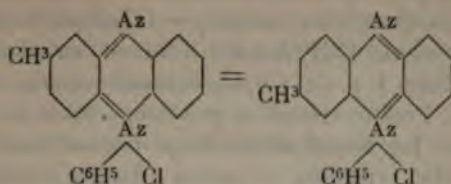
IV.

Il résulte des expériences faites avec ce composé que, tandis que l'éther III fournit beaucoup d'o.-sémidine et pas de p.-sémidine, l'éther IV donne une forte quantité de p.-sémidine et une quantité d'o.-sémidine inférieure à celle que produit l'éther III. — Tels sont très brièvement résumés les résultats des recherches intéressantes dont on trouvera le détail dans le mémoire original.

F. REVERDIN.

Sur le changement de place des doubles liaisons orthoquinoidiques dans les azoniums et sur ses causes; F. KEHRMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 977; 9.5.98). — Si l'on admet que dans les azoniums, le résidu de l'amine ne peut entrer que dans le noyau quinoidique, on est forcé aussi d'admettre, en prenant en considération les faits relatés dans ce mémoire, que dans ces substances

sous certaines conditions, les doubles liaisons quinoïdiques changent de place, selon le schéma suivant :

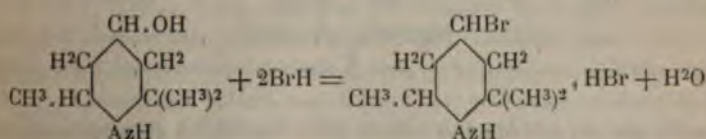


On peut montrer que cette transposition des doubles liaisons est analogue au phénomène de l'oxydation d'une hydroquinone par une quinone, qui peut être considérée comme une oxydation intramoléculaire.

Les mêmes lois qui régissent l'oxydation ou la réduction des quinones et des hydroquinones paraissent applicables à la transposition des liaisons quinoïdiques dans les combinaisons azoniums ; la position de ces doubles liaisons dépend de la nature chimique des deux moitiés de la molécule situées de chaque côté des atomes d'azote azinique, moitiés qui sont entre elles dans le même rapport que la quinone et l'hydroquinone ; le changement de place des doubles liaisons est toujours accompagné d'une modification de la nature chimique de l'une des moitiés de la molécule, modification que, si elle avait lieu dans le système « quinone-hydroquinone », provoquerait aussi, dans le même sens, un changement de place des groupes quinoniques. On trouve dans le mémoire original un certain nombre d'exemples sur lesquels l'auteur s'appuie pour établir son hypothèse.

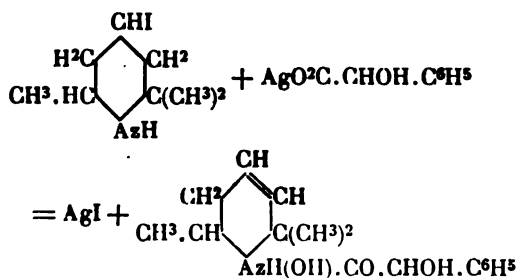
F. REVERDIN.

Contribution à l'étude des pipéridines- γ -halogénées ; H. PAULY et C. HARRIES (*D. ch. G.*, t. 31, p. 666-668 ; 25.4.98). — Les pipéridines γ bromées et iodées s'obtiennent facilement en faisant agir HBr ou HI sur la triacétone-alcoylamine ou sur la vinyl-diacétone-alcoylamine :



L'action de ces pipéridines halogénées sur les sels d'Ag des acides

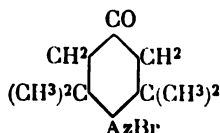
benzoïque et phénylglycolique donne naissance aux sels correspondants de la vinyldiacétone. Il est à remarquer qu'on n'obtient qu'une seule pipéridine halogénée à partir des deux modifications α et β de la diacétone alcoylamine. — L'iodhydrate de la *p.-iodotriméthylpipéridine* $C^8H^{16}AzI.HI$ s'obtient en chauffant à 150° pendant 1 heure, 1 p. de vinyldiacétonealcoylamine avec 4 p. de HI ($d = 1.96$). Poudre cristalline grisâtre, soluble dans 20 p. d'eau bouillante. — Le bromhydrate de *p.-bromotriméthylpipéridine* $C^8H^{16}AzBr.HBr$ cristallise en petits prismes solubles dans 7 p. d'eau à 100° . La base libre fond à 16° ; masse cristalline insoluble dans H^2O , soluble dans les dissolvants organiques. Le picrate se présente sous la forme de tables quadratiques jaunâtres, f. à 190° , solubles dans l'alcool. — L'iodotriméthylpipéridine et le phénylglycolate d'Ag réagissent à froid, en présence de ligroïne, pour donner de la *phénylglycolyl-vinyldiacétone-alcoylamine*



Fines aiguilles f. à 147° , solubles dans le toluène bouillant.

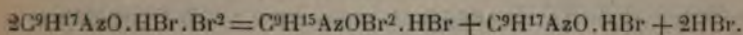
P. FREUNDLER.

Sur l'action du brome sur la triacétoneamine; Hermann PAULY (*D. ch. G.*, t. 31, p. 668-674; 25.4.98). — Lorsqu'on laisse couler dans une solution aqueuse de triacétoneamine une solution de Br dans KBr , on obtient deux précipités constitués l'un par une bromotriacétoneamine



l'autre par un *perbromure* de la précédente. La bromotriacétoneamine cristallise dans la ligroïne en prismes f. à 44° , solubles dans les dissolvants organiques, peu solubles dans l'eau. Le *perbromu*

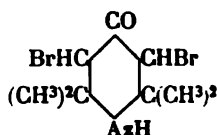
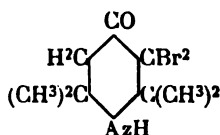
$C^9H^{18}AzOBr^3$ cristallise en aiguilles jaune d'or peu stables, insolubles dans l'eau, qui sont décomposées instantanément par les solutions de KI, de SO^3Na^2 , etc. — Chauffé à 80-90°, ce perbromure perd HBr en se transformant en un mélange de 2 sels, qui sont l'un un bromhydrate de triacétonamine, l'autre, un *bromhydrate de dibromotriacétonamine*,



Le bromhydrate de dibromotriacétonamine cristallise en petites tables hexagonales peu solubles dans la plupart des dissolvants; il se dissocie en solution neutre ou faiblement acide. On l'obtient également en faisant agir le brome (4 atomes) dissous dans KI, sur une solution bromhydrique du perbromure précédent. Si l'on opère en solution presque neutre, on obtient un autre produit cristallisé en tables hexagonales verdâtres, f. à 72°, insolubles dans H^2O , solubles dans l'éther. Ce corps répond à peu près à la formule d'une tribromotriacétonamine.

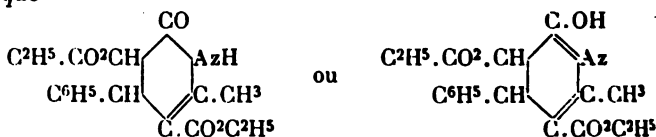
La *dibromotriacétonamine* elle-même cristallise dans le benzène en aiguilles blanches solubles dans l'alcool et l'éther, insolubles dans H^2O ; elle se décompose vers 140-150°. — Si l'on soumet cette base à une distillation rapide dans un courant de vapeur, on la transforme en une *dibromotriacétonamine* $C^9H^{15}AzOBr^2$, isomérique de la première; celle-ci cristallise dans la ligroïne en prismes verdâtres f. à 61°, solubles dans les dissolvants organiques et les acides minéraux, insolubles dans H^2O . Si on chauffe la dibromotriacétonamine pendant 1 heure avec H^2O , et qu'on entraîne ensuite le produit par un courant de vapeur, on obtient une autre base non bromée, qui bout à 170°, qui possède une odeur de menthol, et qui se résinifie facilement. — L'action du benzoate d'Ag sur une solution chloroformique de dibromotriacétonamine donne naissance à la *benzoyloxybromotriacétonamine* $C^{16}H^{20}AzO^3Br$; aiguilles f. à 114°, solubles dans les dissolvants organiques, insolubles dans H^2O . — AzH^3 concentrée réagit à froid sur le bromhydrate de dibromotriacétonamine en donnant de l'*iminotriacétonamine* $C^9H^{16}Az^2O$; fines aiguilles ou prismes f. à 181°, solubles dans les dissolvants usuels. Cette base cristallise dans H^2O en tables quadratiques renfermant 1 mol. H^2O ; elle se sublime facilement et s'unit aux acides pour former des sels solubles dans H^2O . Le *chlorhydrate* $C^9H^{16}Az^2O.HCl$ et le *bromhydrate* cristallisent en aiguilles; l'*iodhydrate* se présente sous la forme de prismes et le *chloroplatinate* en prismes orangés solubles dans H^2O . L'auteur

attribue l'une des constitutions suivantes à la dibromotriacétamine :

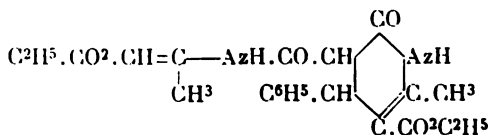


P. FREUNDLER.

Synthèses dans la série pyridique. Sur un développement de la synthèse des dérivés dihydropyridiques de Hantzsch. E. KNOEVENAGEL et A. FRIES (*D. ch. G.*, t. 34, p. 761-767, 25.4.98). — En chauffant 1 mol. d'éther benzylidène-malonique avec 1 mol. d'éther β -amidocrotonique à 130-150°, sous 40 mm. de pression, on obtient l'éther γ -phényl-dihydro- α -picoline- $\beta\beta_1$ -dicarbonique



cristaux f. à 149°, 5-150°, solubles dans les dissolvants organiques usuels sauf dans l'éther et la ligroïne, insolubles dans les carbonates alcalins et dans HCl dilué. Le rendement est de 75 0/0. Si l'on opère sous la pression normale, ou en vase clos, ou qu'on ajoute de l'éthylate de Na, le rendement peut s'abaisser jusqu'à 45 et même 20-25 0/0. — Si l'on chauffe cet éther avec HCl à 15 0/0, à 130°, pendant 7 heures, on le décompose en acide β -phényl- γ -acétylbutyrique, f. à 85°. — L'action de l'éther benzylidène-malonique (1 mol.) sur 2 mol. de β -aminocrotonate d'éthyle à 150-170°, donne naissance à un autre produit, auquel l'auteur assigne la constitution :



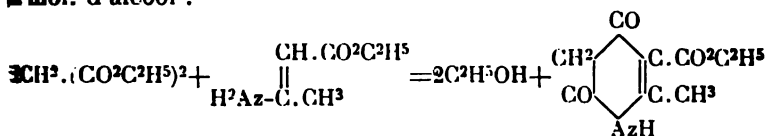
cristaux f. à 180°, solubles dans l'alcool, insolubles dans les alcalis qui les décomposent à chaud. HCl dédouble cet éther en donnant de l'acide phényl- γ -acétylbutyrique. — Dans cette dernière condensation, il se forme toujours 3 autres produits, qui sont : l'éther γ -phényldihydro- α -picoline- $\beta\beta_1$ -dicarbonique, précédemment décrit, et

3 autres composés répondant respectivement aux formules $C^9H^{11}O^4Az$ et $C^{13}H^{13}O^5Az$, et qui résultent d'une décomposition préalable de l'éther benzylidènemalonique, et de l'action subséquente du malonate d'éthyle sur l'éther β -amino-crotonique.

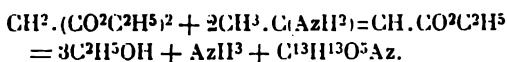
P. FREUNDLER.

Synthèses dans la série pyridique. Sur l'action du malonate d'éthyle sur l'éther β -aminocrotonique; E. KNOEVENAGEL et A. FRIES (*D. ch. G.*, t. 31, p. 767-776; 25.4.98). — L'éther malonique et l'éther β -aminocrotonique peuvent réagir l'un sur l'autre de 2 façons différentes :

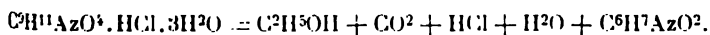
1° 1 mol. de chaque corps entre en réaction en donnant naissance à un éther dioxypicoline carbonique par suite de l'élimination de 2 mol. d'alcool :



2° 1 mol. de malonate d'éthyle s'unit à 2 mol. d'éther β -aminocrotonique avec élimination de 3 mol. d'alcool et de 1 mol. AzH^3 :



L'éther dioxypicoline carbonique s'obtient en chauffant en vase clos, à 140-150°, pendant 7-9 heures, 5 gr. de malonate d'éthyle, 4 gr. de β -aminocrotonate d'éthyle avec 0^{sr},7 de Na dissous dans 3 gr. d'alcool absolu. On lave à l'éther le produit solide qui constitue un dérivé sodé, et on précipite l'éther par HCl. — Cristaux fusibles à 206°, solubles dans les alcalis et les acides minéraux et dans les dissolvants organiques sauf l'éther et la ligroïne, insolubles dans H²O. Cet éther donne une coloration rouge sang avec FeCl³. Le chlorhydrate $C^9H^{11}AzO.HCl.3H^2O$ constitue une poudre cristalline blanche, f. à 152°, qui est dissociée par H²O. En chauffant ce sel vers 200°, on le transforme en un autre corps, f. à 320°, qui répond à la formule $C^6H^7AzO^2$ et qui s'est formé suivant l'équation :



Ce corps est identique à l' α_1 - γ -dioxypicoline. — En traitant par l'eau de brome une solution de l'éther dans HCl concentré, on obtient un dérivé bromé $C^9H^{10}AzO^4Br$, sous forme d'une poudre blanche, soluble dans les dissolvants organiques bouillants, sauf dans l'éther et la ligroïne, insoluble dans H²O, et qui fond brus-

quement vers 245° en se décomposant. — Si l'on chauffe ce dérivé monobromé avec un excès d'eau de Br, il se dissout, en donnant naissance à un dérivé hexabromé $C^6H^{11}O^4AzBr^6$, f. avec décomposition vers 189°. Cristaux solubles dans la plupart des dissolvants organiques, insolubles dans H^2O . — L'hydroxylamine s'unit à l'éther dioxypicolinecarbonique en donnant une dioxime $C^8H^{13}AzO^4$, qui se décompose sans fondre à 255°. Cette dioxime est insoluble dans les dissolvants organiques sauf dans l'alcool et l'acide acétique bouillants.

La saponification de l'éther dioxypicolinecarbonique par KOH fournit l' α , γ -dioxxy- α -picoline $Az \begin{array}{c} C(OH)-CH \\ C(CH^3)=CH \end{array} C(OH)$ qui se dé-

compose en fondant vers 320°. Cristaux blancs, solubles dans les alcalis, les acides minéraux concentrés, H^2O et l'alcool bouillants; insolubles dans les autres dissolvants organiques. Coloration rouge sang avec $FeCl^3$. Le sel de K, $C^6H^6AzK.C^2H^5.OH$, cristallise en prismes réfringents, solubles dans H^2O . Le sel d'Ag et celui de Hg constituent des précipités blancs solubles dans les acides minéraux. Le sel de Cu est bleu et celui de Fe cristallise en aiguilles rougeâtres solubles dans H^2O . — HCl concentré dédouble également l'éther dioxypicolinecarbonique en dioxypicoline. — La condensation de 1 mol. d'éther malonique avec 2 mol. d'éther β -aminocrotonique en présence d'éthylate de Na, s'effectue à 170°, en vase clos. Elle donne naissance à un produit de formule $C^{13}H^{13}AzO^3$ qui fond à 262-263° en se décomposant, et qui constitue probablement l'éther trioxyquinaldine carbonique. Cristaux solubles dans l'alcool, le chloroforme, l'acétone et H^2O à chaud. KOH saponifie cet éther en donnant la trioxyquinaldine correspondante $C^{10}H^9AzO^3$, qui ne fond pas encore à 360°. Ce corps est soluble dans l'acide acétique et le nitrobenzène, et insoluble dans la plupart des autres dissolvants. Il est également soluble dans les alcalis et HCl concentré.

P. FREUNDLER.

Action de l'oxalate d'éthyle sur le camphre (suite); J. Bishop TINGLE (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 318-342; 8.5.98). — En chauffant l'acide camphoroxalique (1 mol.) avec de l'anhydride acétique (5 mol.), on obtient l'acide acétylcamphoroxalique $C^{12}H^{15}O^4.COCH^3$, auquel l'auteur attribue la constitution $C^8H^{14} \begin{array}{c} C=C(OCOCH^3).CO^2H \\ | \\ CO \end{array}$

aiguilles brillantes f. à 242°. Il se forme également d'autres produits dans cette réaction. Le brome réagit lentement sur une solution chloroformique de ce composé en donnant naissance à des produits

incristallisables. Avec l'acide camphoroxalique lui-même, on obtient un dérivé bromé $C^{12}H^{16}O^4Br$ qui cristallise en paillettes f. à 130° . Le sel d'Ag est peu stable; celui de Cu fond à 65° ; aiguilles bleues solubles dans H^2O . — En distillant l'acide camphoroxalique avec de la baryte dans un courant de gaz H, on n'obtient que du camphre. La chaleur seule décompose l'acide camphoroxalique sans l'isomériser. Le chlorure de benzoyle le transforme en un produit cristallisé soluble dans les alcalis, qui fond à 193° et qui paraît être une sorte d'anhydride. Avec l'anhydride benzoïque, il ne se forme pas de composé défini. La phénylhydrazine s'unit à l'acide camphorique en solution étherée, pour former un sel qui cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores f. à 215° , peu solubles dans l'éther et la ligroïne. En chauffant l'acide camphoroxalique en vase clos avec HCl ou SO^4H^2 dilué, on obtient un produit qui répond à la formule $C^{12}H^{20}O^6$, et qui cristallise en aiguilles f. à 93° , solubles dans le chloroforme et le benzène. — L'acide camphoroxalique est éthérifié facilement au moyen du gaz HCl. L'éther éthylique cristallise en aiguilles f. à $40^\circ,5$, solubles dans les dissolvants organiques. Il s'unit avec le gaz AzH^3 en solution étherée en donnant naissance à une poudre blanche peu stable qui fond à 225° en se décomposant. — Avec l'hydroxylamine, on obtient également une combinaison cristallisée en aiguilles blanches f. à 121° , solubles dans les alcalis et SO^4H^2 dilué, insolubles dans H^2O . L'anhydride acétique transforme le camphoroxalate d'éthyle dans l'acide acétylcamphoroxalique déjà décrit. Le brome donne naissance à des produits huileux. Avec le chlorure de benzoyle et l'anhydride benzoïque, il n'y a aucune réaction. — L'oxalate de méthyle s'unit également au camphre en présence de Na pour donner du *camphoroxalate de méthyle* $C^{13}H^{18}O^4$. La réaction s'effectue à chaud, en solution dans la ligroïne. Aiguilles orthorhombiques f. à 75° , solubles dans l'alcool et la ligroïne. En chauffant cet éther au bain-marie avec une solution de phénylhydrazine, on obtient une *phénylhydrazide* C^8H^{14} $\left\langle \begin{array}{l} C=C.CO.OCH^3 \\ CO\ AzH-AzH.C^6H^5 \end{array} \right.$, sous la forme d'aiguilles

blanches f. à 205° , solubles dans l'alcool, peu solubles dans les autres dissolvants organiques. AzO^3H concentré colore cette hydrazide en bleu. En évaporant à sec une solution de la phénylhydrazide dans l'acide acétique, on transforme celle-ci en camphylphénylpyrazolcarbonate de méthyle f. à 81° . — Le *camphoroxalate d'isoamyle* se prépare comme les éthers analogues. Rendement 58 0/0. Il fond à 265° et cristallise en aiguilles f. à $99^\circ,5$, insolubles dans le benzène et la ligroïne. Coloration rouge avec $FeCl^3$. —

L'oxydation de la phénylhydrazide mentionnée plus haut, au moyen de HgO , donne naissance à un produit cristallisé en tables rhombiques f. à 112° et dont la nature n'a pas été déterminée. — La distillation de l'acide camphylphénylpyrazolcarbonique avec BaO dans une atmosphère de CO_2 donne naissance au camphylphénylpyrazol correspondant. — Le camphylisoxazol a été obtenu en chauffant l'acide camphoroxalique avec de l'hydroxylamine. — Le mémoire est terminé par une description de l'action physiologique des composés qui viennent d'être décrits. P. FREUNDLER.

Sur les produits azotés qui accompagnent l'acide humique dans la tourbe; Fausto SESTINI (*L'Orosi*, t. 24, p. 1; 1.98). — Les produits qui accompagnent l'ac. humique dans la tourbe sont regardés comme des amides. L'auteur les a fait bouillir pendant plusieurs heures avec NaOH à 2 0/0, puis avec HCl à 10 0/0 sans toutefois arriver à éliminer beaucoup des produits azotés; ces derniers ne sont donc pas des amides. Les ac. humiques bouillis plusieurs heures avec HCl dégagent encore une grande quantité d'Az sous l'influence de AzO^3H , l'auteur suppose que ce sont des dérivés aminés des acides. L'auteur a remarqué que la substance humique naturelle, retirée de la tourbe aussi bien que la substance humique artificielle préparée au moyen de sucre pur, dégage du furfural quand on la chauffe avec HCl , il s'ensuit que ces substances contiennent des pentoses. G. F. JAUBERT.

Sur les gaz des thermes d'Abano, des suffioni de Toscane et des Appénins toscans (avec 7 pl.); R. NASINI, F. ANDERLINI et R. SALVADORI (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 81; 22.3.98). — 1° Le gaz des thermes d'Abano contient 2 0/0 d'argon et des traces d'hélium. Ces 2 0/0 se rapportent à la totalité de l'azote. La teneur en argon n'est plus que de 1 0/0 si l'on tient compte de la totalité des gaz dégagés; 2° les gaz des Appénins toscans (Bologne) renferment 3 0/0 d'argon et pas d'hélium; 3° les suffioni des gisements de borax de la Toscane (Laderello) contiennent 2 0/0 d'argon et 1 0/0 d'hélium. Ces deux derniers chiffres se rapportent à la totalité de l'azote. Les suffioni de Laderello sont donc la source la plus pure et la plus riche d'hélium, aussi les auteurs se proposent-ils de l'utiliser pour continuer leur travail. Les auteurs estiment qu'il est absolument nécessaire pour le dosage de l'argon et de l'hélium de tenir compte du spectre de ces deux gaz. G. F. JAUBERT.

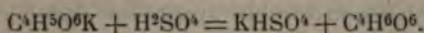
Sur l'acidité de l'urine; Paolo Ant. LAMANNA (*Boll. Chim. Farm.*, t. 37, p. 129; 1.3.98). — L'auteur a déterminé l'acidité de

l'urine avec de la KOH norm. 1/120. — L'urine normale de 24 h. contient :

PhO ³ H ³	1,00	soit 1.20 %
HCl.....	1,10	1.35
C ² O ³ H ²	1,90	2.33
SO ³ H ²	1,47	1.81

G. F. JAUBERT.

Détermination de l'acide sulfurique dans le vin et dans le vinaigre ; Ferruccio BIMBI (*Boll. Chim. Farm.*, t. 37, p. 133; 1.3.98). — L'auteur a trouvé que l'on ne peut pas extraire H²SO⁴ libre du résidu sec, au moyen de l'alcool absolu ; car H²SO⁴ donne, avec le tartrate de K, du bisulfate de K et de l'ac. tartrique :



Il en est de même pour le vinaigre auquel on a frauduleusement mélangé H²SO⁴ et que l'on conserve dans des vases en grès qui sont plus ou moins attaqués avec formation de sulfate. L'auteur conseille donc de doser le tartre, l'ac. tartrique libre et les sulfates.

G. F. JAUBERT.

Détermination de petites quantités d'alcool ; F. G. BENEDICT et R. S. NORRIS. — L'alcool maintenu pendant 5 minutes à une température de 98°, avec un excès d'acide chromique en solution dans SO⁴H² concentré, est complètement oxydé.

On détermine l'excès d'acide chromique par titrage volumétrique au moyen du sulfate ferreux ammoniacal, le terme de la réaction étant indiqué par quelques gouttes d'une solution de permanganate de potassium. De l'alcool fort, dont le titre fut déterminé d'après la densité au moyen des pycnomètres de Squibb ou Ostwald, fut dilué à 5 0/0. Une telle solution peut être pesée sans craindre de pertes par évaporation ; on en prend 2 gr. que l'on dilue à 50 cc. avec de l'acide sulfurique concentré. C'est au moyen de l'alcool ainsi dilué que l'on titre la solution d'acide chromique.

Les résultats suivants furent obtenus pour ce titrage d'alcool de dilution connue :

	Alcool 0/0 dans la solution.	Alcool 0/0 déterminé par titrage.
I.....	0.03800	0.03800
II.....	0.07100	0.07000
III.....	0.17100	0.17700
IV.....	0.00724	0.00712
V.....	0.02202	0.02246
VI.....	0.00494	0.00508

Les auteurs remarquent que, par un courant d'air rapide (600

à 2000 cc. par minute), l'alcool est entraîné plus complètement que l'eau.

De plus, si de l'air privé de gaz carbonique traverse successivement un tube en U contenant de l'alcool, un tube à boudes rempli d'acide sulfurique, puis un tube à combustion chargé d'oxyde de cuivre et maintenu au rouge, et enfin un tube en U renfermant une solution d'hydrate de baryte, on n'observe, après l'évaporation de 9 gr. d'alcool à 19 0/0 en 9 heures, la production d'aucun trouble dans l'eau de baryte.

Après évaporation de 41^{gr.}, 62 d'alcool, on a retrouvé dans l'acide sulfurique par titrage 41^{gr.}, 50.

50 cc. d'acide sulfurique concentré peuvent absorber 34 gr. d'alcool avant qu'aucun trouble apparaisse dans l'eau de baryte. (*Am. Journ.*, F. G. Benedict et R. S. Norris, trad.)

Sur la présence de la glucose dans le beurre; C. A. CRAMPTON (*Am. chem. Soc.*, t. 20, p. 201-206; 22.1.98). — L'auteur signale le fait que beaucoup de beurres destinés à être conservés ou exportés sont additionnés d'une certaine quantité de glucose et de sel. On peut s'en rendre compte en traitant le beurre par une quantité minime d'eau bouillante et en chauffant le liquide filtré avec de la liqueur de Fehling. S'il n'y a cependant qu'une faible réduction, on ne peut tirer aucune conclusion certaine, car le beurre renferme toujours un peu de sucre de lait. P. FREUNDLER.

Comparaison des procédés de dosage de l'amidon; H. W. WILEY et W. H. KRUG (*Am. chem. Soc.*, t. 20, p. 253-266; 15.2.98). — Les auteurs ont comparé entre elles les différentes méthodes proposées pour doser l'amidon et ils sont arrivés aux conclusions suivantes : les méthodes basées sur l'emploi du polarimètre ont l'avantage d'être plus rapides, mais elles sont peu exactes à cause des nombreuses sources d'erreurs qu'elles présentent. — Les méthodes qui sont basées sur l'hydrolyse de l'amidon dans une atmosphère de vapeur surchauffée et sur le dosage de la maltose formée, sont plus exactes, mais il faut ajouter une certaine quantité d'acide salicylique pour éviter la caramélisation du produit et, de plus, il faut tenir compte du fait, qu'une partie des pentosanes renfermés dans la matière à analyser sont transformés en pentoses. — La méthode de M. Lindet est suffisamment exacte dans la plupart des cas. Elle gagnerait, d'après les auteurs, à être combinée avec le procédé à la diastase. Ce dernier présente le même inconvénient que le procédé à la vapeur surchauffée, c'est-à-dire d'hydrolyser aussi les pentosanes. P. FREUNDLER.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur la réfraction des carbonyles métalliques ; N. NASINI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 556-559; 8.1.98). — L'auteur estime que les déductions que tire M. Ferreira da Silva [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 45, p. 835] des travaux de Mond et Nasini sur le nickelcarbonyle ne sont pas exactes. — Si l'on ne veut admettre que dans les carbonyles métalliques la réfraction du métal est plus grande que dans les autres combinaisons de ce métal, on doit admettre alors que le carbone dans les carbonyles possède un indice de réfraction plus grand que dans les autres combinaisons connues du carbone. — Ferreira da Silva admettant que le C, dans les carbonyles métalliques, possède un indice de réfraction plus petit que dans les autres combinaisons du carbone quadrivalent, on comprend de suite que les résultats qu'il annonce sont entachés d'erreur; en outre, l'énorme pouvoir réfringent du nickel carbonyle est en contradiction avec cette hypothèse.

G. F. JAUBERT.

Sur la réfraction de l'air, de l'oxygène, de l'azote, de l'argon, de l'hydrogène et de l'hélium ; W. RAMSAY et Morris W. TRAVERS (*Zeit. phys. Ch.*, t. 25, p. 100-106; 4.2.98). — La réfraction de ces gaz a été mesurée par la méthode interférentielle avec un appareil dû à L. Rayleigh. Tous les soins ont été apportés à leur purification. On ne peut pas calculer la réfraction du mélange à l'aide de la réfraction des composants, qu'on se serve de la formule en n ou de celle en n^2 . Un mélange de volumes à peu près égaux d'hydrogène et d'hélium possède une réfraction qui est inférieure de 3 0/0 au nombre calculé.

Ainsi les gaz, comme d'ailleurs les liquides, ne conservent pas rigoureusement leurs propriétés individuelles; dans le mélange, ils s'influencent mutuellement.

P. TH. MULLER.

Etude d'un système à trois composants; H. B. CARVETH (*Phys. Chem.*, t. 2, p. 209-228; 4.98). — Etude sur la fusibilité des mélanges des trois azotates de K, Na, Li. Ce système a été choisi comme l'un des plus simples des mélanges ternaires. — Chacun de ses composants cristallise séparément sans former des combinaisons ni de mélanges isomorphes avec les deux autres.

En représentant la composition par un point pris dans un triangle équilatéral et portant en ordonnées les températures de solidification commençante, le lien de ces températures de solidification est une surface composée de trois nappes dont les points les plus élevés correspondent à la température de fusion de chacun de ces sels simples :

AzO^3K , 337°; AzO^3Na , 308°; AzO^3Li , 253°.

et qui se coupent au mélange eutectique ternaire à la température de 119°. — Ce mélange est composé en poids d'environ :

AzO^3K	55
AzO^3Na	15
AzO^3Li	30
	100

Ces nappes se coupent 2 à 2 suivant des lignes qui joignent ce point de fusion du mélange eutectique ternaire aux points de fusion de chacun des trois mélanges eutectiques binaires que forment les différents couples de sels pris deux à deux. Ces mélanges eutectiques binaires sont les suivants :

P. de fus. 218°.		P. de fus. 129°.		P. de fus. 204°.	
AzO^3K	54	AzO^3K	67	AzO^3Na	53
AzO^3Na	46	AzO^3Li	33	AzO^3Li	47
	100		100		100

Les trois nappes de la surface présentent chacune une courbure peu accentuée.

LE CHATELIER.

Association ou dissociation? Réponse à MM. Holland Crompton et Traube; Hans JAHN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2982-2993; 10.1.98). — Si l'on désigne par n_1 le nombre des molécules d'un corps non volatil dissoutes dans n moléc. d'un solvant volatil, par m_0 le poids mol. du solvant liquide, m'_0 le poids mol. du solvant à l'état de vapeur, p_0 la tension de la vapeur saturée du solvant pur et p la tension de vapeur saturée de la solution, à la même température, la thermodynamique permet d'établir la relation suivante :

$$\frac{n_1}{n} = \frac{m_0}{m'_0} \cdot \frac{p_0 - p}{p}.$$

Cette formule est d'ailleurs applicable, en modifiant la significa-

des termes, au calcul de la pression osmotique et de l'abaissement du point de congélation.

Après l'auteur, le rapport $\frac{m_0}{m'_0}$ doit être considéré comme une constante particulière à chaque solvant, et les valeurs des abaissments ou de la pression osmotique deviennent indépendantes de cette hypothèse sur le poids mol. du solvant. Les anomalies constatées par expérience ne peuvent s'expliquer que par des changements dans l'état moléculaire du corps dissous, association, dissociation, hydrolyse, etc.

Les conséquences déduites de la théorie de l'association par M. H. Crompton et Traube ne sont pas exactes, si l'on observe la l'association des moléc. dissoutes aux moléc. du solvant diminue le nombre de ces dernières.

Les abaissments trop considérables du point de congélation observés pour les électrolytes bons conducteurs, ne s'expliquent plus par l'hypothèse de l'association, lorsqu'on l'applique correctement, c'est-à-dire en tenant compte de l'observation précédente. Ainsi, en admettant que l'abaissement deux fois trop fort, constaté dans le point de congélation d'une solut. aqueuse de NaCl, est dû à une solution avec l'eau, le nombre des moléc. dissoutes n'est pas modifié, celui des moléc. d'eau doit être réduit à la moitié. On aboutit alors à cette conclusion peu admissible que, pour une sol. normale de NaCl, il existe des moléc. $\text{NaCl} + 28\text{H}^2\text{O}$, pour une solut. N/10, $\text{NaCl} + 280\text{H}^2\text{O}$, etc.

L'auteur en conclut que les valeurs trop grandes, observées pour les abaissments, sont dues à un accroissement de n_1 et non à une diminution de n ; en d'autres termes, qu'il y a dissociation du corps dissous et non pas association avec le solvant.

H. COPAUX.

Equilibres des stéréoisomères ; W. D. BANCROFT (*Phys. Chem.*, t. 2, p. 143-148 et 245-255 ; 3 et 4.98). — A l'occasion d'une étude mathématique de M. Duhem relative au soufre trempé, l'auteur du mémoire passe en revue les différents cas expérimentaux auxquels la même théorie peut s'appliquer. Il profite de l'occasion pour exposer cette théorie en langage vulgaire, faisant remarquer que lorsqu'il s'agit de phénomènes d'ordre purement qualitatif l'emploi des méthodes analytiques n'est pas justifié.

L'objet de cette théorie est l'étude de la fusion des corps qui peuvent exister à l'état liquide sous deux états différents, ou, pour rester sur le terrain expérimental, qui présentent dans leur fusion

des particularités dont l'explication par les lois ordinaires de la fusion n'est possible qu'en admettant l'existence de deux états différents du même corps, deux stéréoisomères. Dans certains cas particulièrement, ces deux états différents existent à l'état solide et cristallin.

Le *bichlorure de stilbene*, étudié par Zincke (*Liebigs Annalen*, t. **198**, p. 115, 1877), présente à l'état solide deux modifications, A et B. A fond à 192-193° et B à 93°. Si on refroidit ces deux variétés aussitôt après leur fusion, elles se solidifient à la même température; elles ont donc conservé, à l'état liquide, leurs deux états distincts. Si, au contraire, on surchauffe le liquide fondu à une température et pendant un temps suffisant, la solidification s'effectue, quelle que soit la modification dont on soit parti, à la température de 160-165°. Le corps cristallise à cette température est la modification A qui ne refond plus ensuite, au moins si on le chauffe un peu rapidement, qu'à 192-193°. Ce point de solidification de 160-165°, qui semble anormal, est en réalité le seul qui soit normal; il correspond à la cristallisation d'une masse fondue dans laquelle existerait, à l'état d'équilibre stable, un mélange déterminé des deux variétés du corps. Les deux autres points de fusion sont ceux de chacune des deux variétés du corps pris isolément et qui sont alors dans un état instable.

L'*acétaldoxime*, étudiée par Dunstan et Dymond (*Chem. Soc.*, t. **61**, p. 479, 1892, et t. **65**, p. 206, 1894) et par H. B. Carveth (*Phys. Chem.*, t. **2**, p. 159, 1898), fond à 47° et se solidifie à la même température si on refroidit aussitôt la fusion terminée. Mais, quand on surchauffe le liquide, ou mieux quand on le distille à 114.5°, il ne commence plus ensuite à se solidifier qu'à 13°, et, si le refroidissement est assez lent, la solidification s'effectue entièrement à cette température; si, au contraire, le refroidissement est rapide, la solidification peut ne s'achever qu'à 8° et même au-dessous. Dans tous les cas, les cristaux obtenus ne fondent plus qu'à 47°. Tous ces faits s'expliquent en admettant l'existence de deux variétés du corps qui tendent à coexister à l'état liquide, dans certaines proportions déterminées, dont le mélange a son point de cristallisation à 13°. La seule de ces deux variétés connue à l'état solide a son point de fusion à 47°. Les essais faits pour isoler la seconde variété ont été infructueux; c'est toujours la première variété qui cristallise, même de sa solution, dans l'acétone refroidie à -80°.

La *benzaldoxime*, étudiée par Beckmann [*D. ch. G.*, t. **20**, p. 2766 (1887); t. **22**, p. 429 (1889); t. **23**, p. 1680 (1890)] et par

Moore [*Chem. Soc.*, t. 69, p. 177 (1896)], présente deux variétés, dont la plus stable A fond à 34° et l'autre B à 130°. Le point de cristallisation normal du mélange liquide des deux variétés à l'état d'équilibre stable est inférieur à la température ambiante. Il en résulte que les cristaux des deux variétés abandonnés à eux-mêmes, pendant un temps suffisamment long, finissent par fondre spontanément.

La plupart des oximes donnent lieu à des phénomènes semblables à un grand nombre d'autres composés organiques qui sont passés en revue dans ce mémoire.

D'une façon générale, tout corps présentant également sous l'état solide et liquide deux variétés différentes, dont la transformation réciproque à l'état liquide est possible directement, mais également d'une façon lente, présentera trois points de fusion distincts. Un point normal, qui sera obtenu toutes les fois que l'on procédera assez lentement; c'est celui du mélange liquide où les deux variétés sont à l'état d'équilibre; et deux points instables correspondant à la fusion individuelle de chacune des variétés.

LE CHATELIER.

Recherches expérimentales sur la dissociation des corps faibles dans des mélanges d'eau et d'alcool; E. COHEN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 25, p. 1-4; 4.2.98). — On a examiné la conductibilité moléculaire de quelques substances dissoutes dans des mélanges d'eau et d'alcool à 18°, la teneur en alcool variant de 0 à 100,0 en vol., les dilutions de 64 à 1,000 l. par mol. La cond. mol. de KI est susceptible d'augmenter ou de diminuer quand on remplace peu à peu l'alcool par l'eau, suivant la teneur de la solution primitive. Pour un certain nombre de corps fortement ionisables (KCl, NaCl, HCl, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) la cond. mol. des solutions hydroalcooliques qui renferment moins de 80,0 d'alcool est proportionnelle à celle des solutions aqueuses correspondantes; le coef. de proportionnalité est le même pour chaque teneur en alcool; il est probable que cette règle s'applique à tous les corps fortement dissociés. Elle permet de calculer facilement la cond. mol. limite des sol. hydroalcooliques en fonction de la valeur correspondante des solutions aqueuses. Ici encore la formule de dissociation d'Ostwald n'est pas applicable.

P. TH. MULLER.

Sur la dissociation dans les mélanges de solutions; A. FOCK (*Zeit. phys. Ch.*, t. 25, p. 74-78; 4.2.98). — Considérations théoriques où l'auteur montre qu'il n'y a pas contradiction entre la loi

des masses actives et celle qui règle les coef. de partage; mais il ne peut admettre la proposition suivant laquelle la dissociation d'un mélange de deux sels ayant un ion commun est la même pour les deux sels et égale à celle qu'aurait l'un des sels sous la concentration totale.

P. TH. MULLER.

Généralité absolue de la loi de dilution; J. J. van LAAR (*Zeit. phys. Ch.*, t. 25, p. 79-90; 4.2.98). — L'auteur croit que la loi simple qu'Ostwald a déduite de celle des masses actives est tout à fait générale, mais que pour les bons électrolytes le passage du courant modifie la dissociation, si bien que l'ionisation ne serait pas la même pendant le repos que pendant les expériences de conductibilité. Une formule donnée par l'auteur permet de calculer l'ionisation au moyen des chaleurs de dissolution; les résultats s'accordent assez bien avec la règle simple d'Ostwald, et bien mieux qu'avec les formules empiriques de Rudolphi et de van t'Hoff.

P. TH. MULLER.

Sur la relation entre les chaleurs de dissolution, la solubilité et le degré de dissociation; H. GOLDSCHMIDT (d'après les recherches de Gertrud van Maarseveen) (*Zeit. phys. Ch.*, t. 25, p. 91-99; 4.2.98). — Il s'agit de vérifier deux formules différentes dues l'une à van t'Hoff, l'autre à van Laar, ou plutôt de choisir entre elles. Les résultats des essais sur les sels d'argent des acides acétique, propionique, butyrique, ne sont convenablement représentés par aucune des formules. Pour l'ac. orthonitrobenzoïque, dont la dissociation suit bien la loi de dilution d'Ostwald, la formule de van Laar est vérifiée d'une façon satisfaisante.

P. TH. MULLER.

Tensions des solutions concentrées d'acide chlorhydrique; F. B. ALLAN (*Phys. Chem.*, t. 2, p. 120-124; 2.98). — Cette tension a été mesurée en faisant barbotter un volume connu d'air à travers la solution et recueillant dans de l'eau pure l'HCl entraîné. La température était maintenue constante à 18°,4 :

Prop. 0/0 de HCl	36.4	35.9	35.1	32.85	30.20	28.1
Millimètres de Hg	138.1	109.8	75.8	32.7	11.8	5.5

On ne peut pas expliquer, en invoquant la théorie de la dissociation électrolytique, le fait que les dissolutions de HCl s'écartent de la loi de Henry.

LE CHATELIER.

Electrolyse de certains composés dissous dans l'ammoniac liquide; H. P. CADY (*Phys. Chem.*, t. 1, p. 707-714; 11.97). — L'ammoniac liquide, quand il est pur, ne conduit pas l'électricité. Le courant produit entre 2 électrodes de platine distantes de 1 centimètre, présentant une surface de 25 C², par une force électromotrice de 110 volts ne dépasse pas quelques centièmes d'ampère.

Le sodium métallique se dissout dans l'ammoniac en donnant un liquide bleu bon conducteur dont la coloration et la conductibilité croissent avec la quantité de métal. Le passage du courant ne provoque aucune réaction électrolytique, il semble que l'on ait affaire à une conductibilité métallique. On doit rapprocher de ce fait la conductibilité de la vapeur de sodium reconnue par J. J. Thomson.

Les sels solubles dans l'ammoniac liquide rendent le liquide conducteur comme dans le cas des solutions aqueuses. Le courant produit une décomposition électrolytique du sel qui se complique parfois de réactions secondaires sur le dissolvant. Avec les sels de Na, on obtient la dissolution bleue de ce métal qui se décolore rapidement quand le courant est interrompu. Avec les sels de K, on obtient sur la cathode un dépôt gris noir de AzH^3K qui se décompose violemment au contact de l'eau. Avec les iodures, il se forme sur l'anode un dépôt explosif de Az^3IH .

La présence de petites quantités d'eau paraît sans influence sur la conductibilité de AzH^3 .

LE CHATELIER.

Solubilité du plomb dans l'ammoniaque; ENDEMANN (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 890-894; 12.97). — La solution d'ammoniaque peut dissoudre jusqu'à 0,1 0/0 de plomb. Le métal paraît être à l'état de sous-oxyde, car sous l'action de l'oxygène il se produit un précipité blanc d'oxyde hydraté.

LE CHATELIER.

Précipitation des sels; A. E. TAYLOR (*Phys. Chem.*, t. 1, p. 718-734; 11.97). — Expériences sur la solubilité de ClO^3K , AzO^3Na , $NaCl$, $NaBr$ dans les mélanges d'eau avec l'alcool et l'acétone. En appelant x le poids d'alcool ou d'acétone dans 100 grammes d'eau, et y le poids de sel dans la même quantité d'eau, ces deux grandeurs peuvent être reliées pour les valeurs de x inférieures à 50 0/0 par une formule simple précédemment indiquée par Bancroft :

$$(x + A)y^n = \text{constante.}$$

L'exposant n est indépendant de la température; A dépend de la

nature du sel y et de la température, mais est indépendant de la nature de x .

On peut représenter par une formule analogue la solubilité d'un mélange de deux sels, acides, ou bases ne réagissant pas entre eux tels que $\text{NaCl} + \text{HCl}$, $\text{NaCl} + \text{KCl}$, $\text{NaCl} + \text{NaOH}$:

$$(x + A)(y + B)^* = \text{constante.}$$

A dépend de la nature de y et B de x . Dans cette formule, pour un sel y , A a la même valeur que dans la formule précédente où le troisième corps était un liquide organique. Voici le tableau des valeurs de A pour différents corps et à différentes températures :

Corps.	Température.	Valeur de A.
ClO^3K	30	20
ClO^3K	40	22
AzO^3Na	30	70
NaCl	30	53
NaCl	40	58
KBr	30	42
KBr	40	50
HCl	0	50
Ba^2Cl^2	0	15

LE CHATELIER.

Précipitation de l'oxyde de fer; V. J. HALL (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 512-525; 6.97). — La précipitation de l'oxyde de fer par la potasse donne lieu à un entraînement d'alcali si celui-ci est en excès, et à un entraînement d'acide dans le cas contraire, mais jamais des deux corps à la fois; il est impossible d'enlever ces corps même par des lavages prolongés à l'eau bouillante. Il s'agit donc là d'un phénomène chimique et non d'un simple entraînement mécanique qui porterait de préférence sur le sel alcalin neutre dont la quantité prédomine dans la dissolution.

LE CHATELIER.

Solution des silicates alcalins; L. KAHLENBERG et A. T. LINCOLN (*Phys. Chem.*, t. 2, p. 77-91; 2.98). — Etude sur les points de congélation et la conductibilité électrique des silicates de Na, K, Li, Rub, Ces. Les dissolutions ont été préparées en ajoutant des quantités déterminées d'alcalis à des dissolutions de SiO^2 colloïdale renfermant 12^{gr},2 par litre. Le point de congélation de cette dissolution était $-0^{\circ},018$ en ce qui correspondrait pour SiO^2 à un poids moléculaire de 1019.

Le tableau ci-dessous donne les abaisssements observés pour des dissolutions renfermant dans 48 litres d'eau une quantité de silicate correspondant à 2 atomes du métal :

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	-0° 150
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	-0,146
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{SiO}_2$	-0,139
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	-0,146
$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	-0,153
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	-0,166
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{SiO}_2$	-0,139

La conclusion de ces recherches a été que, conformément aux recherches antérieures de Kohlrausch, les silicates alcalins dissous dans l'eau sont dissociés en base libre et acide. La décomposition est complète à partir du volume de 48 litres pour les silicates $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ et $2\text{M}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, et à partir de 128 litres pour les silicates $\text{M}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. Toutes les eaux naturelles renfermant moins de 1 molécule de SiO_2 dans 48 litres d'eau ne contiennent donc que de la silice colloïdale libre.

A titre d'exemples d'eaux chargées en silice, les auteurs citent les suivantes :

Origine de l'eau.	Nombre de litres d'eau contenant 1 mol. de SiO_2 .	Origine de l'analyse.
Source minérale de Oswigo (Etats-Unis) ..	48,8	Douglas.
Geyser du parc national (Etats-Unis)	65,15	Leffmann.
Océan atlantique	531,0	Roth.
Eau du Rhin à Strasbourg	1250,0	Roth.

LE CHATELIER.

Poids atomique du praséodymium et du néodymium; H. C. JONES (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 345-358; 5.98). — Le poids atomique du praséodymium fut obtenu en partant d'un poids connu de sesquioxyde préparé par la réduction du peroxyde Pr^{4}O_7 dans un courant d'hydrogène et transformant ce sesquioxyde en sulfate neutre et anhydre à une température un peu supérieure à celle d'ébullition de SO_4H_2 . Douze déterminations concordantes donnèrent 140,46, l'écart des chiffres les plus éloignés étant 0,16.

Le poids atomique du néodymium déterminé dans les mêmes conditions fut de 143,6, moyenne de douze déterminations ayant présenté le même écart extrême de 0,16.

LE CHATELIER.

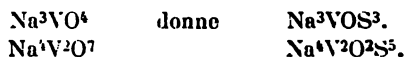
Poids atomique du zinc; H. N. MORSE et H. B. ARBUCKLE (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 195-202; 3.98). — Détermination faite en transformant le zinc métallique en nitrate et pesant l'oxyde

provenant de la calcination de ce nitrate ; puis correction des gaz condensés sur cet oxyde en le dissolvant dans le vide par SO_4H^2 . Chaque 1 gr. d'oxyde retient ainsi 0°c , 32 de gaz.

Le poids atomique finalement obtenu, 65,457, diffère très peu des résultats antérieurs.

LE CHATELIER.

Action de l'hydrogène sulfuré sur les vanadates; J. LOCKE (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 373-376 ; 5.98). — En faisant passer au rouge un courant de H_2S sur l'ortho et le pyrovanadate de sodium, on obtient une substitution partielle du soufre à l'oxygène :



LE CHATELIER.

Action du soufre sur les siliciures; de CHALMOT (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 871-876 ; 12.97). — Le siliciure de cuivre Cu^2Si est facilement décomposé par le soufre; le silicium est mis en liberté si la température reste inférieure à 280° ; au-dessus de 300° , il se forme du sulfure de silicium.

La même réaction se produit plus facilement encore avec le siliciure de manganèse MnSi^2 .

Le siliciure de chrome CrSi^2 et le siliciure de fer FeSi^2 ne sont pas attaqués même à 450° .

LE CHATELIER.

Sur les indicateurs colorés; J. WADDELL (*Phys. Chem.*, t. 2, p. 171-184 ; 3.98). — D'après la théorie de la dissociation ionique, les indicateurs doivent être des bases ou des acides faibles dont un des ions a une couleur différente de celle du composé non dissocié. Par suite, dans un liquide où la dissociation est moins complète que dans l'eau, la coloration due à l'ion doit être moindre, dans l'alcool par exemple, et elle doit être nulle dans les liquides où il n'y a pas de dissociation, comme le chloroforme, le benzène. Les expériences ont confirmé, dans une certaine mesure, ces prévisions; dans le benzène, le chloroforme, les acides et les bases n'amènent plus de changement de coloration, surtout avec l'acide acétique et l'ammoniac; les résultats sont moins nets avec les bases et les acides forts.

L'étude comparée des colorations dans divers dissolvants a conduit aux conclusions suivantes en ce qui concerne la fonction chimique de divers indicateurs et l'origine de leur coloration.

Fluorescéine. — Dans l'eau vire au vert fluorescent par les

alcalis, au jaune verdâtre par les acides; dans le benzène reste incolore. Ce corps est à la fois acide et base; il est normalement incolore; son ion acide est vert fluorescent et son ion basique est jaune verdâtre.

Phénacétoline. — Dans l'eau vire au rouge par les alcalis et au jaune par les acides; dans le benzène donne une coloration rose. Ce corps est à la fois acide et base; il est coloré en rose, son ion acide est rouge et son ion basique jaune.

Phénolphthaléine. — Dans l'eau vire au rouge par les alcalis et reste incolore par les acides; dans le benzène est incolore. Corps incolore dont l'ion acide est rouge.

Paranitrophénol. — Corps acide jaune pâle, dont l'ion acide est jaune vert.

Cyanine. — Corps basique bleu, dont l'ion basique est incolore.

Méthyl-orange. — Corps basique jaune, dont l'ion basique est rouge.

Curcumin. — Corps acide jaune, dont l'ion acide est rouge.

Tournesol. — Corps basique bleu, dont l'ion basique est rouge.

Coralline. — Ce corps est un mélange d'aurine et de méthylaurine. En raison de cette constitution complexe, les résultats obtenus sont peu nets. Il semble que les colorations sont dues à un corps acide et base d'une couleur jaune pâle dont l'ion acide serait rouge et l'ion basique jaune.

LE CHATELIER.

Un nouveau procédé de détermination gazométrique pour l'acide nitreux et les substances oxydables par l'eau oxygénée; E. RIEGLER (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 665-668; 10.11.97). — On commence par déterminer la quantité d'oxygène actif d'un volume déterminé de H_2O_2 . Pour cela, on prend 5 cc. d'une eau qui ne doit pas contenir plus de 1 — 1,2 0/0 de H_2O_2 , et l'on mesure dans un appareil Knop-Wagner la quantité de O dégagé au contact de quelques cristaux de MnO_4K . On remplace alors l'eau oxygénée par 30 cc. de la liqueur à analyser (elle ne doit pas contenir plus de 0.152 de Az_2O_3), auxquels on ajoute 5 cc. de l'eau oxygénée dont la teneur en O est maintenant connue. On ajoute, par petites portions, environ 10 cc. de SO_4H_2 , et l'on décompose de nouveau H_2O_2 restant par MnO_4K . On peut déterminer de la même façon d'autres substances oxydables, par exemple FeO . G. WYROUBOFF.

Dosage iodométrique du tellure; J. F. MORRIS et H. FAY (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 278-283; 4.98). — L'acide tellureux est transformé en acide tellurique par MnO_4K et l'excès de ce

réactif est dosé iodométriquement. La première partie de l'opération se fait en liqueur alcaline et la seconde en liqueur acide.

LE CHATELIER.

Spectroscope sans prismes, ni réseaux; A. MICHELSON (*Am. J. of sc.*, t. 5, p. 215-217; 3.98). — Le pouvoir dispersif d'un réseau est proportionnel au nombre des lignes par unité de longueur et au numéro d'ordre du spectre. En utilisant le centième spectre, par exemple, on pourra avoir une très bonne dispersion avec des raies relativement très espacées. Le seul inconvénient de l'emploi des spectres d'ordre très élevé est qu'ils chevauchent l'un sur l'autre et ne se prêtent qu'à l'étude de radiations très rapprochées l'une de l'autre, comme les raies multiples du sodium. On réalise un semblable réseau, propre à être employé par transparence, en superposant en échelons des plaques de verre d'égale épaisseur. Avec 7 plaques, les deux raies du sodium sont déjà très largement séparées et permettent l'observation facile des phénomènes de Zeemann. Un appareil à 20 plaques est actuellement en construction.

LE CHATELIER.

Appareil à température constante; H. C. CADY (*Phys. Chem.*, t. 2, p. 242-244; 4.98). — Une circulation régulière d'eau chauffée à une température convenable est obtenue par une pompe à force centrifuge constituée par un simple entonnoir placé verticalement et tournant autour de son axe. Le mouvement de rotation est donné par une petite turbine.

LE CHATELIER.

Piles étalons; D. Mac INTOSH (*Phys. Chem.*, t. 2, p. 185-193; 4.98). — *Pile Latimer Clark*, $\text{Zn-SO}_4\text{Zn}$ saturé — $\text{SO}_4\text{Hg}^2\text{-Hg}$

$$1,3336 + 0,001(15 - t) \text{ volts.}$$

Pile Gouy, $\text{Zn-SO}_4\text{Zn}$ à 10 0/0 — HgO-Hg

$$1,3845 \text{ volts à } 12^\circ.$$

Pile au calomel, $\text{Zn-ZnCl}_2\text{-Hg}_2\text{Cl}_2\text{-Hg}$. — La force électromotrice varie avec la condensation du chlorure de zinc :

Densité.	Volts.
1,747	0,9143
1,580	0,9560
1,469	0,9827
1,333	1,004

Ces chiffres se rapportent à la température de 15° . A cette

température, on aurait exactement 1 volt avec une solution de ZnCl_2 de densité 1,410.

Pile au chlorure de plomb, $\text{Zn-ZnCl}_2\text{-PbCl}_2\text{-Pb}$:

Densité.	Volts.
1,747	0,3913
1,469	0,4544
1,198	0,5060

A la même température de 15° , on aurait 0,5 volt avec une solution de ZnCl_2 de densité 1,23.

Pile cadmium-plomb,

$\text{Cd-SO}_4\text{Cd-SO}_4\text{Pb-Pb}$ donne	0,05 volt
$\text{Cd-CdCl}_2\text{-PbCl-Pb}$ donne	0,018

Pile cuivre-mercure, $\text{Cu-SO}_4\text{Cu-SO}_4\text{Hg}^2\text{-Hg}$

$$0,3613 + 0,0006(16,5 - t) \text{ volts.}$$

Cette pile n'atteint la première fois son voltage normal qu'en une semaine. Ensuite, après avoir été mise en court circuit sur 1 ohm, elle reprend son voltage normal après un jour. Les chocs font un peu varier la force électromotrice.

Pile plomb-mercure, $\text{Pb-PbCl}_2\text{-Hg}^2\text{Cl}_2\text{-Hg}$

$$0,5381 + 0,0006(t - 21) \text{ volts.}$$

Dans toutes ces piles, le plomb et le zinc sont amalgamés.

LE CHATELIER.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action du cyanure de potassium sur la bromopictine; R. SCHOLL et M. BRENNEISEN (*D. ch. G.*, t. 34, p. 642; 25.4.98).

— Cette réaction fournit le sel de potassium, du tétranitroéthane sym. $(\text{AzO}^2)^2\text{KC-CK}(\text{AzO}^2)^2$ qui, traité par le brome, se transforme en tribromotrininitroéthane $\text{C}(\text{AzO}^2)^2\text{Br-CAzO}^2\text{Br}^2$.

Tétranitroéthane potassé $(\text{AzO}^2)^2\text{KC-CK}(\text{AzO}^2)^2$. — On dissout 47^{gr},5 de CAzK dans 178 gr. H_2O et on ajoute peu à peu la liqueur à une solution refroidie renfermant 50 gr. de bromopictine pour 1 litre d'alcool. On essore le ppté qu'on lave à l'alcool puis à l'éther. On fait recristalliser dans l'alcool méthylique étendu. — Prismes

jaunes à reflets violacés. Détone à 270-275° ou par le choc; peu soluble dans l'eau froide où il se dissout facilement à chaud. — acidulant une solution aqueuse par SO^4H^2 et épuisant à l'éther, obtient une liqueur rouge qui donne, avec la phénylhydrazine, ppté blanc fusible à 150°. — Le sel de potassium, traité par chlorure de phényldiazonium, ne donne pas de ppté. Le sel d'Al obtenu par double décomposition à froid, en liqueur concentrée constitue un ppté cristallin, jaune rouge.

Tribromotrinitroéthane $\text{C}(\text{AzO}^2)^3\text{Br}-\text{C}(\text{AzO}^2)\text{Br}^2$. — On ajoute peu à peu le sel de potassium du tétranitroéthane à un mélange de Br et H^2O refroidi dans la glace. On laisse 24 heures de contact :



Précipité amorphe; perd du brome dès 100° et fond à 124-125° en se décomposant. Presque insoluble dans l'eau, plus soluble dans le chloroforme; facilement soluble dans l'alcool éthéré et surtout l'acétone. Les solutions se décomposent à chaud; en liqueur aqueuse, on obtient du bromure de cyanogène.

Distillé au B.-M. dans le vide, il donne du dibromodinitrométhane et du tribromonitroéthylène. Le dibromodinitrométhane $\text{C}(\text{AzO}^2)^2\text{Br}^2$ bout à 78-80° sous 19 mm. et fond à 4-5°. Traité par la potasse alcoolique, il donne le monobromodinitroéthane potassé qui cristallise dans l'alcool méthylique et détone à 158°. — Le tribromonitroéthylène $\text{C}(\text{AzO}^2)\text{Br}=\text{CBr}^2$ bout à 108-110° sous 19 mm. Chauffé avec du brome à 100° en tube scellé, il se transforme en pentabromonitréthane fusible à 147°. — La distillation du tribromotrinitroéthane fournit encore une petite quantité d'un corps solide, fusible à 45°, et qui constitue peut-être le dibromodinitroéthylène $\text{C}(\text{AzO}^2)\text{Br}=\text{C}(\text{AzO}^2)\text{Br}$.

L'action de la potasse sur le tribromotrinitroéthane fournit le monobromodinitrométhane potassé $\text{C}(\text{AzO}^2)^2\text{BrK}$. Prismes détonant à 155°. Réduit par l'arsénite de potassium, il se transforme en dinitrométhane. — L'action du carbonate de potassium régénère le tétranitroéthane potassé.

E. E. BLAISE.

Sur un corps qui accompagne la bromopicrine; R. SCHOLL et M. BRENNEISEN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 654; 25.4.98). — La bromopicrine obtenue par action du bromure de chaux sur l'acide picrique renferme un corps étranger qu'on peut séparer par agitation avec une lessive de potasse étendue où il se dissout. Si l'on opère avec une solution de potasse concentrée et refroidie et si on

neutralisé ensuite par l'anhydride carbonique, on obtient un sel jaune qu'on peut faire recristalliser dans l'eau chaude. Il détone à 155° et constitue le sel de potassium du bromodinitrométhane. Il résulte vraisemblablement de l'action de la potasse sur le dibromodinitrométhane qui accompagne la bromopierine.

E. E. BLAISE.

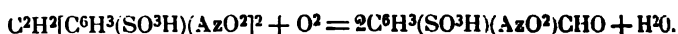
Benzène, acide acétique et eau ; J. WADDELL (*Phys. Chem.*, t. 2, p. 233-241 ; 4.98). — Cette étude a été entreprise dans le but de déterminer dans quelle mesure l'acide acétique modifie les solubilités mutuelles du benzène et de l'eau. Les expériences ont été faites à 25 et 35°.

Les résultats obtenus, qui occupent de nombreux tableaux numériques, conduisent aux conclusions suivantes : les résultats ne peuvent être représentés par aucune formule simple ; le rapport de l'acide acétique dissous dans la couche aqueuse à celui qui est dissous dans la couche benzénique croît indéfiniment à mesure que la dilution augmente ; la proportion d'acide acétique dans la couche aqueuse passe par un maximum.

LE CHATELIER.

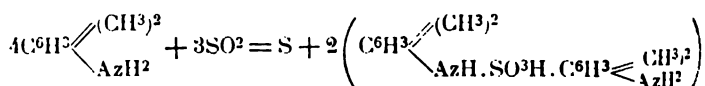
Sur l'oxydation de l'acide p.-nitrotoluène-sulfonique ; A. G. GREEN et A. R. WAHL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1078 ; 23.5.98). — Ris et Simon (*Bull.*, t. 20, p. 391) ont récemment exprimé l'opinion que les acides décrits par les auteurs du présent mémoire comme acides dinitrodibenzyl-disulfonique et dinitrostilbène-disulfonique n'étaient pas les acides libres, mais bien leurs sels acides de sodium, car ils avaient trouvé qu'il était impossible d'obtenir les acides libres par décomposition des sels neutres de sodium au moyen de l'acide chlorhydrique aqueux. Les auteurs font observer que leurs analyses concordent avec la composition des acides libres et que la formation de ces acides au moyen de leurs sels de sodium n'est qu'une question de condition d'opération ; il faut opérer en solution étendue. En se basant sur les résultats de l'analyse du sel disodique, Ris et Simon avaient conclu que l'acide désigné sous le nom d'acide dinitrostilbène-disulfonique renfermait un atome d'oxygène de moins que cet acide et que sa composition correspondait à celle d'un dérivé nitronitrosé. Les auteurs montrent que cette conclusion n'est pas juste ; elle n'explique ni la formation de l'acide dinitrostilbène-disulfonique par oxydation de l'acide p.-nitrotoluène-sulfonique, ni l'oxydation subséquente de cet acide au moyen du permanganate de potassium qui se passe quantitative-

ment, comme l'ont montré précédemment les auteurs, d'après l'équation suivante :



Enfin, pour décider définitivement entre les deux formules proposées, les auteurs ont déterminé par l'analyse la quantité de zinc nécessaire pour réduire le sel disodique de l'acide dinitrostilbène-disulfonique, ils ont trouvé des chiffres qui correspondent très exactement avec ceux que demande la formule qu'ils avaient proposée $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{S}^2\text{O}^{10}$ et qu'ils considèrent comme juste ; cette formule exige à l'état de sel de Na 82.27 Zn, tandis que celle de Ris et Simon $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{Az}^2\text{S}^2\text{O}^9\text{Na}^2$ demande 70.96 Zn seulement. Les chiffres trouvés ont été de 82.28 à 81.86. F. REVERDIN.

Nouveau mode de formation de l'acide a.-m.-xylylsulfamique ; A. JUNGHAN (D. ch. G., t. 31, p. 1234 ; 23.5.98). — Lors qu'on fait passer dans l'a.-m.-xylidine un courant d'acide sulfureux sec, ce gaz est absorbé et il se forme une bouillie cristalline d'un composé qui est peut-être un sulfite de xyldine mais qui est en tout cas fort peu stable et qui se décompose déjà lorsqu'on le chauffe avec de l'eau en acide sulfureux et xyldine. L'auteur a chauffé cette masse cristalline, qui renferme en outre de la xyldine libre, en tube scellé à 170-180° pendant 5 heures ; il a obtenu dans cette réaction, en partant de 30 gr. de xyldine, environ 10 gr. d'un composé qui paraît être le sel de xyldine de l'acide a.-m.-xylylsulfamique qui se formerait d'après l'équation :



Ce sel est, en effet, identique à celui qu'on obtient d'après la méthode de Traube en faisant réagir la chlorhydrine sulfurique sur une solution refroidie avec la glace d'a.-m.-xylidine dans le chloroforme.

On n'a pas isolé jusqu'à présent les acides sulfamiques aromatiques ; la préparation de l'acide a.-m.-xylylsulfamique est cependant très simple : on fait tomber goutte à goutte dans une solution aqueuse de xylylsulfamate de xyldine de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline ; on sèche le sel ammoniacal après en avoir extrait la xyldine libre, on le fait cristalliser et on décompose sa solution aqueuse avec 1/2 vol. HCl fumant, l'acide xylylsulfamique cristallise par le refroidissement en jolies aiguilles faiblement colorées en

rouge. En chauffant l'acide xylylsulfamique, il se forme un *acide sulfonique* dont il sera question plus tard.

F. REVERDIN.

Sur l'iodochlorure de phényle; F. KEPPLER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1136; 23.5.98). — L'iodochlorure de phényle est, comme on le sait, une substance très instable; l'auteur a observé que ce produit renfermé dans un flacon en verre, conservé pendant six semaines à l'abri de la lumière se présente sous la forme d'un liquide brun et dégage à l'ouverture du flacon HCl qui s'échappe sous pression. Ceci l'a engagé à faire quelques expériences d'où il résulte que l'iodochlorure de phényle est décomposé au bout de deux mois à l'abri de la lumière, après un mois à la lumière diffuse et au bout de quelques heures à la lumière directe. On retrouve comme produit de décomposition le *p.-chloro-iodobenzène*, F. 55-56°. Il est donc probable que pendant la conservation du iodochlorure de phényle en vase clos les deux atomes de chlore unis à l'iodobenzène d'une manière instable agissent comme substituants avec formation d'HCl et de *p.-chloro-iodobenzène*. Des recherches subséquentes ont montré que l'on pouvait conserver l'iodochlorure de phényle dans un exsiccateur ouvert en prenant certaines précautions.

F. REVERDIN.

Action du sulfochlorure de phosphore sur les solutions aqueuses et alcalines des phénols; W. AUTENRIETH et O. HILDEBRAND (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1094; 23.5.1898). — L'un des auteurs a montré précédemment (*Bull.*, t. 18, p. 1324) que les phénols monovalents et leurs produits de substitution pouvaient être facilement transformés en dérivés « phosphorylés » en agitant leurs solutions dans la lessive de soude à 10 0/0 avec l'oxychlorure de phosphore. Ces recherches ont engagé les auteurs à étudier aussi cette réaction avec le *sulfochlorure de phosphore* SPCl_3 et ils ont trouvé qu'il réagit sur les phénols monovalents et leurs produits de substitution en solution aqueuse et alcaline, facilement et dans la plupart des cas déjà à froid. Il se forme des substances correspondant aux formules générales SP(OR)^3 , $\text{SP(OR)}^2\text{Cl}$, SP(OR)Cl_2 dans lesquelles R représente un résidu aromatique. Ces combinaisons sont insolubles dans les alcalis et se déposent immédiatement pendant la réaction; on obtient en outre des acides de la formule $\text{SP(OR)}^2\text{OH}$ qui se trouvent dans la solution aqueuse à l'état de sels sodiques. Les quatre dérivés en question ne se trouvent pas toujours, tous ensemble, dans le produit de la réaction.

Le sulfochlorure de phosphore peut être considéré comme un

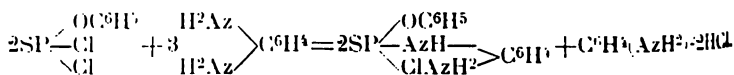
réactif pour les phénols monovalents et leurs produits de substitution ; on peut introduire avec son aide dans leurs molécules les radicaux inorganiques $(SP)^{III}$, $(SPCl)^{II}$ et $(SPCl_2)^I$.

Les sulfomono-chlorures de phosphore disubstitués $SP(OR)_2Cl$ cristallisent bien et sont très stables envers l'eau, les alcalis et les acides étendus ; ils réagissent facilement avec l'ammoniaque, les amines primaires et secondaires ainsi qu'avec la phénylhydrazine dans lesquelles ils substituent le chlore à AzH^3 , $AzHR$, $AzIR^3$ et $AzH.AzH.C^6H^5$. Les sulfodichlorures de phosphore monosubstitués $SP(OR)Cl_2$ réagissent aussi facilement avec l'ammoniaque froid ainsi qu'avec l'aniline et la phénylhydrazine pour donner les diamides, dianilides et dihydrazides correspondantes. Avec l'ammoniaque à chaud on obtient au moyen des dichlorures des *acides phosphoraminiques* $SP(OR)(AzH^3)OH$ ou leurs sels d'ammonium.

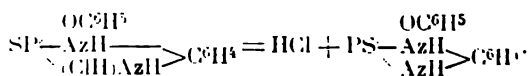
De nombreuses recherches dont les faits ci-dessus sont la déduction sont consignés dans la partie expérimentale du mémoire.

F. REVERDIN.

Sur la synthèse d'une phosphazine ; W. AUTENRIETH et O. HILDEBRAND (*D. ch. G.*, t. 34, p. 1111 ; 23.5.98). — Le sulfodichlorure de phosphore monophénoxylé $SP(OC^6H^5)Cl_2$ qu'on obtient par l'action à froid du sulfochlorure de phosphore sur une solution alcaline de phénol réagit très facilement ; les auteurs ont étudié en particulier son action sur l'o.-phénylènediamine et ils ont constaté qu'en chauffant ensemble les deux substances, la réaction se passe en deux phases. Il est probable que dans la première phase un atome de chlore est éliminé du dichlorure en même temps qu'un atome d'hydrogène est éliminé d'un des groupes « amido » de l'o.-phénylènediamine pour former du chlorhydrate de diamine et un produit intermédiaire que les auteurs n'ont pas pu isoler jusqu'ici



Lorsqu'on chauffe ensuite à 170° il y a formation du noyau et élimination d'HCl



La *p*-thiophénoxyphénphosphazine que les auteurs ont ainsi

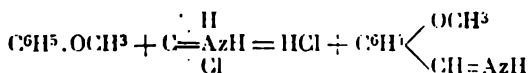
obtenue cristallise dans l'alcool en prismes fins qui fondent à 185°; elle est presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, facilement dans l'alcool, l'éther, etc. Cette phosphazine est complètement neutre, elle est très stable; ce n'est que par une action prolongée avec la potasse alcoolique ou avec l'acide chlorhydrique concentré qu'elle peut être scindée. F. REVERDIN.

Synthèse d'aldéhydes aromatiques; L. GATTERMANN (*D. ch. Z.*, t. 31, p. 1149; 23.5.98). — Partant de l'idée que l'acide prussique ou certains de ses dérivés pouvait exister sous la forme tautomère $C=AzH$, l'auteur a supposé qu'on pourrait l'additionner aux substances aromatiques en présence de chlorure d'aluminium de la même manière que l'oxyde de carbone.

Comme on connaît une combinaison double d'acide prussique et

l'acide chlorhydrique $C \begin{smallmatrix} \nearrow H \\ = \\ \searrow Cl \end{smallmatrix} AzH$ qui peut être considérée comme le

chlorure de l'acide inidoformique, on pouvait supposer qu'en faisant réagir cette combinaison sur les éthers du phénol on obtiendrait, non pas directement des aldéhydes, mais leurs amides :



un moyen desquelles on pourrait obtenir les aldéhydes par l'action des acides ou des alcalis. Les recherches ont confirmé l'exactitude de cette supposition et l'auteur a préparé, au moyen de l'anisol, du benétol et des éthers du crésol, les aldéhydes correspondantes avec des rendements presque quantitatifs. Il donne comme exemple de ce procédé la préparation de l'aldéhyde de l'éther méthylque du p.-crésol exécutée par C. Frenzel. Un certain nombre d'aldéhydes ont été préparées par les élèves de l'auteur; le rendement a été au minimum de 80 0 0 de la théorie. F. REVERDIN.

Formation de l'acétohydroquinone au moyen de l'acétaldéhyde et de la benzoquinone sous l'influence de la lumière solaire; H. KLINGER et W. KOLOENBACH (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1214; 23.5.98). — Les auteurs, mettant à profit une observation déjà connue, ont préparé l'acétohydroquinone $CH^3CO.C^6H^4(OH)_2$ en soumettant pendant longtemps à l'action directe des rayons solaires un mélange de benzoquinone et d'acétaldéhyde fraîchement distillé enfermé dans un tube scellé. Ce composé se sublime en lon-

gues aiguilles, jaune-vert, qui fondent à 202°; il est soluble dans la lessive de soude, dans l'ammoniaque ou dans une solution de carbonate de soude en jaune intense, les acides le précipitent de ces solutions. L'acétohydroquinone a déjà été préparée par Nencki et Schmidt en chauffant l'hydroquinone avec de l'acide acétique cristallisable et du chlorure de zinc.

Son *dibenzoate* $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{OCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, préparé au moyen du chlorure de benzoyle, cristallise dans l'alcool et le benzène en prismes, F. 113°; la *phénylhydrazone* correspondante est en aiguilles brillantes, jaune paille, F. 148°. Son *monoacétate* est en aiguilles jaunes, F. 91°; la *phénylhydrazone* correspondante est en aiguilles incolores, F. 147°, et son *diacétate* en jolies aiguilles F. 68°; il est facilement saponifié par la lessive de soude.

F. FEVERDIN.

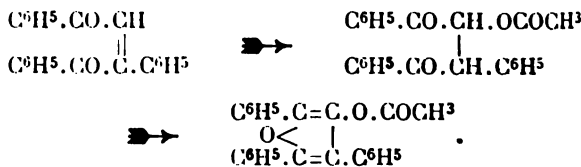
Action de l'anhydride acétique sur la quinone et sur le dibenzoylstyrol; J. THIELE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1247). — L'anhydride acétique réagit énergiquement sur la quinone en donnant lieu à la formation de résine et de diacétate d'hydroquinone, soit qu'on l'emploie seul, soit qu'on l'emploie en présence d'acétate de soude. En présence d'une petite quantité d'acide sulfurique la réaction est tout autre, il se forme d'une manière nette le *triacétate d'oxyhydroquinone* :



Le composé en question cristallise dans l'alcool et fond à 96,5-97°; il est facilement saponifié par les acides ou par les alcalis.

Le dibenzoylstyrol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ qui renferme

comme la quinone le groupement atomique $\text{CO} \cdot \text{C}=\text{C} \cdot \text{CO}$ réagit avec l'anhydride acétique et l'acide sulfurique d'une manière analogue; la γ -dicétone saturée qui prend naissance se transforme en un dérivé du furane, l'*acétate de triphénylfuranol* :



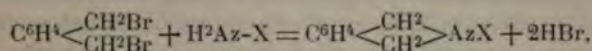
Ce composé cristallise dans l'alcool en longs prismes brillants.

fusibles à 135°; la plus petite trace d'acétate dissous dans H²SO⁴ conc. communique à cette solution une magnifique fluorescence vert pâle; la potasse alcoolique le décompose en un produit dérivé du triphénylfuranol. Le mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique réagit très énergiquement sur beaucoup d'autres combinaisons; c'est ainsi qu'on obtient par ce moyen avec les deux naphtoquinones le même triacétate de 1.2.4-trioxynaphtalène et avec l'aldéhyde téréphtalique un tétracétate. Lorsque dans la réaction de l'anhydride acétique en présence de H²SO⁴ sur la quinone on remplace H²SO⁴ par ZnCl², on obtient le diacétate de chlorhydroquinone.

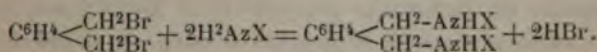
F. REVERDIN.

Influence de la constitution sur la formation des chaînes :

M. SCHOLTZ (*D. ch. G.*, t. 31, p. 627; 25.4.98). — Le bromure d'o.-xylylène donne, avec des amines primaires grasses, des dérivés du dihydro-isoindol; il en est de même avec l'aniline :



Mais avec les amines aromatiques substituées en ortho, on obtient des dérivés de l'o.-xylylènediamine :



Au contraire, si la substitution a lieu en méta ou para, il se forme des dérivés dihydro-isindoliques.

Ces composés ne sont pas basiques.

M.-bromophényldihydro-isindol. — Aiguilles incolores, F. 112°. Le dérivé *para* correspondant fond à 184°.

M.-chlorophényldihydro-isindol, F. 101°. — Le composé *para* fond à 170°.

Di-o.-nitrophényl-xylylènediamine, F. 211-212°. — Avec la *méta* nitralinine, on obtient le *m.-nitrophényldihydro-isindol*, F. 177°. La *para*-nitraniline donne l'isindol correspondant.

Acide o.-xylylène-bisamidobenzoïque. — Obtenu avec l'acide o.-amidobenzoïque. Poudre amorphe, brunit à 245° et se décompose à 259-260°. Les sels constituent des pptés amorphes, seuls les alcalins sont solubles dans l'eau. — L'acide *méta* amidobenzoïque donne le *carboxyphényldihydro-isindol*, aiguilles F. 246-247°. Les sels de K, Na et AzH⁴ sont très peu solubles et cristallisent en aiguilles ou feuillets.

E. E. BLAISE.

Etudes sur les réactions d'enchaînement. — XX. Chloranilines. — XXI. Nitroanilines. — XXII. Nitrotoluidines comparées avec les chloranilines et nitroanilines. — XXIII. Orthoparamidophénol. — XXIV. Benzylamine. — XXV. Monométhylaniline. — XXVI. Ethylaniline; C. A. BISCHOFF (*D. ch.* t. 30, p. 2760, 2764, 2769, 2926, 3169, 3174 et 3178; 13.10.97-10.1.98). — Nous nous bornons à donner les titres de ces mémoires qui sont impossibles à résumer.

L. BOURGEOIS.

Sur quelques perhaloïdes; A. SANTLEBEN (*D. ch. G.*, t. 2 p. 1141; 23.5.98). — On sait que certaines bases azotées de la série grasse et de la série aromatique ont la faculté d'additionner les halogènes. Les iodhydrates des alcaloïdes p. ex. additionnent de l'iode pour former des periodures insolubles.

L'auteur s'est proposé d'examiner plus particulièrement l'action des halogènes sur les amines tertiaires de la série du benzène ainsi que sur quelques bases cycliques acétoniques. Lorsqu'on fait réagir le brome, l'iode ou le chlorure d'iode sur les bases tertiaires libres de la série aromatique, il se forme des produits de substitution mais si on les fait réagir sur les chlorhydrates, bromhydrates ou iodhydrates desdites bases, il se forme en général des produits d'addition colorés. Dans presque tous les cas observés, il se forme des composés de la formule générale $R.H.X-X^2$, dans laquelle R = une amine tertiaire et X un atome d'halogène. Ces perhaloïdes peuvent être représentées par les formules suivantes : $R.HCl.Cl^2$; $R.HBr.Br^2$; $R.HI.I^2$.

La tétraméthyldiamidobenzophénone, qui renferme deux groupes d'amine tertiaire, s'empare de la quantité double d'halogène. Le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline se comporte différemment, il n'est susceptible d'additionner qu'une $1/2$ molécule de chlorure d'iode. De même que la plupart des perhaloïdes, ceux des amines tertiaires sont doués d'une stabilité relativement faible.

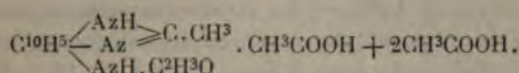
Tandis que les combinaisons du chlorure d'iode avec la pyridine et la quinoléine ainsi que leurs chlorhydrates sont scindés par la lessive de soude, les mêmes combinaisons de la diméthylaniline et de la diéthylaniline subissent par l'action de la lessive de soude une transposition, l'atome d'iode émigre dans le noyau en position para relativement au groupe « amido ». Les periodures, et en particulier les perbromures, subissent facilement cette transformation. Si la position para est occupée, il y a départ d'halogène et régénération d'amine. De même que la tétraméthyldiamidobenzophénone, les dérivés des amines tertiaires, tels que le bleu méthylène,

le violet cristallisé, la rhodamine, forment, avec l'iode ou le chlorure d'iode, des produits d'addition bien cristallisés.

L'auteur a préparé aussi un *iododichlorure de triméthylphényl-ammonium* qui se comporte vis-à-vis de la lessive de soude d'une manière analogue aux iodochlorures de quinoléine et de pyridine; l'action du brome sur les bromhydrates de deux bases nucléaires hydrogénées, la triacétoalkamine et la N.-méthyltriacétoalkamine a aussi été étudiée sur les conseils du Dr Pauly qui a déjà décrit un bromhydrate de perbromtriacétonamine très instable. On trouvera dans la partie expérimentale de ce mémoire tout le détail des recherches faites à ce sujet.

F. REVERDIN.

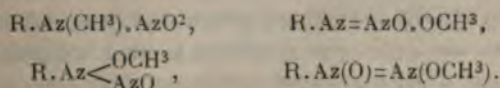
Sur l'éthényltriamidonaphtalène et son dérivé acétylé; O. MARKFELDT (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1174; 23.5.98). — Meldola et Streatfield, qui ont préparé l'éthényltriamidonaphtalène, n'avaient pas pu obtenir son dérivé acétylé, l'auteur reprenant la préparation de ce produit comme matière première pour une série de matières colorantes a été plus heureux. Il a préparé l'éthényltriamidonaphtalène par réduction de la dinitroacét- α -naphtalide au moyen du fer et de l'acide chlorhydrique et étudié les matières colorantes azoïques qui en dérivent et dont quelques-unes paraissent présenter de l'intérêt. Quant au *dérivé acétylé*, il a été obtenu par la méthode habituelle en partant du chlorhydrate; son acétate cristallise en feuillets blancs, fusibles au-dessus de 280°, il renferme 3 mol. d'acide acétique, dont deux sous la forme d'acide de cristallisation :



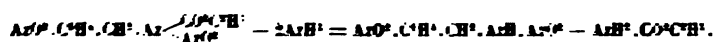
La base acétylée elle-même cristallise en aiguilles soyeuses, difficilement solubles dans l'eau froide, fusibles au-dessus de 280° et renfermant 2 aq. L'auteur décrit encore le *chlorhydrate* du dérivé acétylé, le *sulfate*, le *nitrate* et le *picrate*.

F. REVERDIN.

Contribution à l'étude des soi-disant nitramines et isonitramines et de leurs éthers; A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. 31, p. 177-187; 14.2.98). — La formule des nitramines et des isonitramines $\text{R.Az}^2\text{O}^2\text{H}$, permet de voir l'existence de 4 éthers, qui sont les suivants :



L'auteur a réussi à préparer les 4 éthers dérivés de la nitrobenzylnitramine et le 4-nitrobenzylisouitramine. — La *p*-nitrobenzylnitramine a été préparée de la façon suivante : on traite la benzylamine par l'acide nitrocarbonique et la soude, ce qui donne naissance au benzylnitrobène $C_6H_5.CH_2.AzH.CO^2NH_2$: paillettes fusibles à 140°, solubles dans l'éther. Ce benzylnitrobène est traité par AzO^2H concentré froid, et se transforme ainsi en *p*-nitrobenzyl-*p*-nitrocréthane $AzO^2.C_6H_4.CH_2.Az\begin{smallmatrix} O^2 \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix}C_6H_5$: ce dernier est ensuite dissous dans l'éther et traité par un courant de gaz AzH^3 :

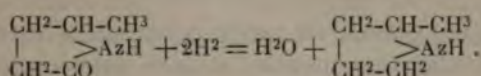


La *p*-nitrobenzylnitramine cristallise en paillettes fusibles à 116°, solubles dans l'alcool et le benzène, peu solubles dans H^2O . Les sels alcalins sont cristallins, ceux de Hg , d' Ag et de Cu constituent des précipités blancs ou bléus. — L'éther $AzO^2.C_6H_4.CH_2.AzCH_3$: AzO^2 s'obtient en chauffant le sel de Na avec CHI_3 ; il fond à 72°. — Son isomère $AzO^2.C_6H_4.CH_2.Az^2O.OCH_3$, préparé avec le sel d'argent, cristallise dans l'acide acétique en aiguilles blanches fusibles à 116°, solubles dans l'acétone et l'éther acétique, peu solubles dans les autres dissolvants organiques. Il se transforme dans l'éther précédent lorsqu'on le chauffe à 80° avec une solution de gaz HCl dans l'éther anhydre, SO^4H^2 le décompose avec dégagement de Az^2O . — La *p*-nitrobenzylisouitramine a été préparée en décomposant la nitrobenzylisouitrobenzaldoxime par HCl fumant (Behrend, *Ann. Chem.*, t. 263, p. 192). Lorsqu'on chauffe les sels de Na ou d' Ag avec CHI_3 , on obtient 2 éthers isomériques ; le 1°, $AzO^2.C_6H_4.CH_2.Az\begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ Az \end{smallmatrix}.OCH_3$, cristallise en aiguilles fusibles à 116°, peu solubles dans l'alcool. Le 2°, $AzO^2.C_6H_4.CH_2.Az\begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ OCH_3 \end{smallmatrix}$, fond à 26° et a été obtenu indirectement par M. Hilland en chauffant le chlorhydrate d' α -méthylhydroxylamine avec de l'iodure de *p*-nitrobenzyle et KOH alcooliques, et en traitant ensuite le produit par les vapeurs nitreuses. — SO^4H^2 à 90 0/0 décompose la *p*-nitrobenzylnitramine en AzO^2 et alcool *p*-nitrobenzylique caractérisé par le sel $[AzO^2.C_6H_4.CHOH].SO^4^2Ba + 5H^2O$. — L'isonitramine se comporte de la même façon ; par contre, son éther oxygéné n'est pas décomposé par KOH alcoolique bouillante, tandis que celui qui dé-

rive de la nitramine est dédoublé déjà à froid en Az^2O et en alcool p.-nitrobenzylique. — Les réfractions moléculaires des 4 éthers mentionnés plus haut sont sensiblement identiques, ainsi que leurs volumes moléculaires, de telle sorte qu'on est conduit à leur attribuer des constitutions analogues d'après les propriétés physiques, et différentes d'après les propriétés chimiques.

P. FREUNDLER.

Sur la méthyl-2-pyrrolidine; Gottfried FENNER et Julius TAFEL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 906-913; 9.5.98). — Les auteurs ont repris l'étude de la *méthyl-2-pyrrolidine*, obtenue par réduction de l'anhydride interne de l'acide amido- β -valérianique

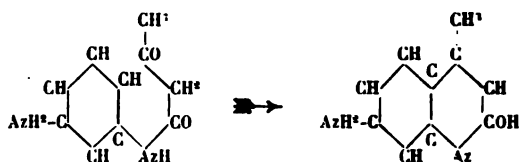


On emploie pour cette préparation 1 p. d'anhydride pour 5 p. de sodium et l'on opère en solution dans l'alcool amylique. La méthyl-2-pyrrolidine bout à 96° sous 744 mm.; $D_{20} = 0,84$. Le *chlorhydrate* cristallise en longues aiguilles déliquescentes, insolubles dans l'éther; l'*oxalate neutre* fond à 179° . Le *chloroplatinate* $(\text{C}^5\text{H}^{12}\text{Az})^2\text{PtCl}_6$ se présente sous la forme d'aiguilles rougeâtres solubles dans H_2O ; il se décompose sans fondre à haute température. — Le *chloraure* constitue une masse cristalline jaune soluble dans l'alcool et H_2O . F. = 161° . — L'iodure de méthyle s'unit à la méthyl-2-pyrrolidine en donnant de l'iodométhylate de *diméthylpyrrolidine*. Le *chloroplatinate* $[(\text{CH}_3)^2\text{C}^5\text{H}^{10}\text{Az}]^2\text{PtCl}_6$ cristallise en petits octaèdres peu solubles dans HCl dilué, qui se décomposent vers $240\text{-}250^\circ$. Le *chloraure* $\text{C}^7\text{H}^{16}\text{Az} \cdot \text{AuCl}_3$ se décompose vers 285° . — La méthyl-2-pyrrolidine dont il s'agit ici est identique au produit obtenu en chauffant la diméthylpyrrolidine de M. Merling dans un courant de gaz HCl. — Lorsqu'on mélange des solutions alcooliques de chlorhydrate de pipéridine, d'HCl et de AuCl_3 et qu'on ajoute ensuite de l'éther, on obtient un précipité jaune, cristallin, qui répond à la formule $(\text{C}^5\text{H}^{12}\text{AzCl})^2\text{AuCl}_3$.

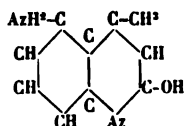
P. FREUNDLER.

Sur l'amido- α -oxylépidine et l'acide lépidique; E. BESTHORN et H. BYVANCK (*D. ch. G.*, t. 81, p. 796; 25.4.98). — Les auteurs ont effectué ce travail dans le but de préparer de grandes quantités

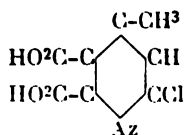
d'acide lépidique. Ils condensent la *m*-phénylènediamine avec l'éther acétylacétique et obtiennent ainsi une amido- α -oxylépidine



ou



Celle-ci est transformée en amidochlorolépidine correspondante qu'on diazote. L'oxychlorolépidine obtenue, oxydée par le permanganate de potassium, fournit l'acide chlorolépidique



qu'on réduit enfin par l'acide iodhydrique, l'iode de potassium et le phosphore.

Amido- α -oxylépidine. — On chauffe la *m*-phénylènediamine (10 gr.) et l'éther acétylacétique (14 gr.) pendant 5 à 6 h. à 130°; la base cristallise par refroidissement. On purifie par cristallisation dans l'alcool absolu. Prismes; f. 270°. Les solutions présentent une fluorescence bleue; il en est de même pour les sels.

La toluylènediamine donne, dans les mêmes conditions, la méthylamido- α -oxylépidine. F. >300°.

Amido- α -chlorolépidine. — On l'obtient en chauffant à reflux le chlorhydrate de l'amidooxylépidine (7 gr.) avec POCl_3 (56 cc.) pendant 3-4 heures. On verse dans de l'acide chlorhydrique et on précipite par AzH_3 . On purifie en redissolvant dans l'éther, évaporant celui-ci et faisant cristalliser dans le benzène. Masse cristalline jaune clair. F. 142-143°, facilement soluble dans la plupart des solvants. Sels jaunes à solutions possédant une fluorescence verte; azotate peu soluble dans l'eau.

Oxy- α -chlorolépidine. — L'amidochlorolépidine est diazotée

liqueur sulfurique et on obtient ainsi un mélange d'oxychloroet dioxylépidine ; on les sépare par épuisement à l'éther, où cette dernière est insoluble. Aiguilles jaunes. F. 214-215° avec décomposition. Sels cristallisables.

Acide chlorolépidique. — On l'obtient en oxydant le dérivé précédent par MnO_4K en liqueur alcaline. On purifie par transformation en sel de plomb. Prismes facilement solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, ne colorant pas $Fe^{2+}Cl^{16}$. Les cristaux renferment H_2O et fondent à 85-100°; anhydre, l'acide fond à 183-184°.

Acide lépidique. — On réduit l'acide chloré par ébullition avec un mélange de KI, P et HI (Éb. 127°).

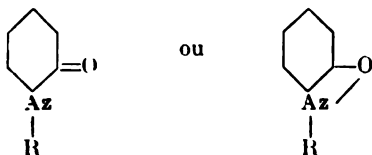
Dioxylépidine. — Obtenue, comme on l'a vu, dans la diazotation de l'amidochlorolépidine ; on la prépare en diazotant l'amido- α -oxyépidine. — Cristaux incolores. Se décompose à 270°. Les solutions aqueuses présentent une fluorescence bleue.

Acide α -oxylépidique. — On l'obtient en oxydant la dioxylépidine par le permanganate alcalin. Il colore $Fe^{2+}Cl^{16}$ en rouge et fond en se décomposant à 252-253°.

Les auteurs étudient également l'action de la m.-phénylènediamine sur l'éther acétonedicarbonique.

E. E. BLAISE.

Action du perchlorure de phosphore sur les Az-alcoyl pyridines et quinolones ; Otto FISCHER (D. ch. G., t. 31, p. 609 ; 5.4.98). — Les alcoyl pyridones et quinolones peuvent répondre deux constitutions :



L'auteur espérait fixer leur constitution en les traitant par le perchlorure de phosphore ; mais il n'a pas réussi, cette réaction donnant une pyridine ou une quinoléine α -chlorée, tandis que l'alcoyle est éliminé à l'état de dérivé chloré.

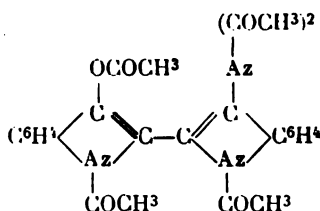
E. E. BLAISE.

Sur l'oxime de l'indigo ; J. THIELE et R. Howsen PICKARD (D. ch. G., t. 31, p. 1252 ; 23.5.98). — Lorsqu'on traite l'indigo par une solution alcaline d'hydroxylamine, il se dissout très facilement en donnant une *monoxime* tandis que l'on ne peut pas obtenir

de dioxime même avec un grand excès d'hydroxylamine. Cette oxime cristallise dans l'alcool en aiguilles cuivrées, violet brun, qui fondent vers 205° en se décomposant; elle se dissout assez difficilement avec une couleur violet rouge dans l'alcool, l'éther, l'acétone, tandis qu'elle est insoluble dans le benzène et la ligroïne. Lorsqu'on ajoute à une solution alcaline de l'oxime de la poudre de zinc, il se forme d'abord un précipité bleu qui se dissout bientôt, puis l'air agissant sur cette solution y provoque le dépôt d'un précipité bleu amorphe qui est probablement constitué par l'imide de

l'indigo $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{AzH} \end{smallmatrix} > \text{C} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C} = \text{AzH} \\ > \text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{AzH} \end{smallmatrix}$ mais que les auteurs n'ont

pas pu obtenir à l'état de pureté car elle se décompose facilement en dégageant de l'ammoniaque. En réduisant et acétylant en même temps, les auteurs ont obtenu le *penta-acétyloxamidodindyle*



combinaison insoluble dans l'acétone, l'alcool, le benzène et l'acide acétique cristallisable, F. 176°; ce dérivé se décompose à 180° et lorsqu'on le chauffe à une température élevée il dégage des vapeurs violet rouge comme l'indigo; chauffé avec la lessive de soude, il fournit une solution d'indigo blanc qui dépose de nouveau à l'air de l'indigo.

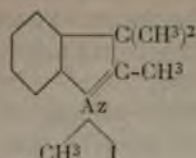
F. REVERDIN.

Dérivés de la pyrroline, de la pyrrolidine, de la tétrahydropyridine et de la pipéridine; A. LIPP (*D. ch. G.*, t. 31, p. 289; 25.4.98). — Réclamation.

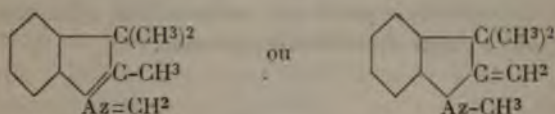
E. E. BLAISE.

Sur la base de E. Fischer obtenue par action de l'iode de méthyle sur la méthylindol; Karl BRUNNER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 612; 25.4.98). — Cette base n'est pas de nature quinoléique comme on le supposait; l'auteur en a réalisé la synthèse de la manière suivante: la méthyl isopropylméthylphénylhydrazone, traitée par le chlorure de zinc, donne un sel double qui, décomposé par la potasse, fournit une base identique à celle de Fischer (iodhydrate, F. 253°; picrate, F. 148°).

Le produit direct de la réaction est donc une base indolium :

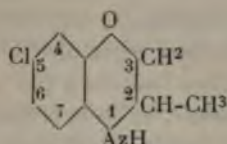


qui, par action de la potasse, fournit la base de Fischer répondant à l'une des constitutions suivantes :

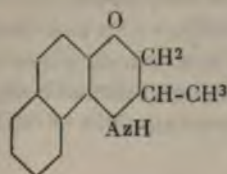


E. E. BLAISE.

Sur les dérivés de la morpholine; R. STØRMER et M. FRANKE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 752; 25,4.98). — La réduction de l' α -nitrophénacétol $C^6H^4(AzO^2)-O-CH^2-CO-CH^3$ par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournit la 2-méthylphénomorpholine (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1631) en même temps que son dérivé chloré en 5.



L' α -nitro- β -naphtacétol donne de même la méthylnaphtomorpholine :

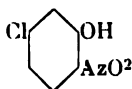


1,2-Diméthylphénomorpholine. — Obtenue par l'action de l'iode de méthyle sur la méthylmorpholine. Elle est accompagnée d'iodure de triméthylphénomorpholonium, qui cristallise en feuilles fus. à 170°. La base diméthylée est une huile à odeur de naphthalène

bouillant à 259-261° et donnant, avec Fe^2Cl^6 , une coloration rouge carmin. Son chlorhydrate cristallise en feuillets rhombiques; f. 170°. Le chloroplatinate est très instable et fond à 144-146° en se décomposant. L'acide picrique donne un précipité jaune, cristallin, fusible à 136°.

2-Méthyl-5-chlorophénomorpholine. — Cette base fond à 106°. Traitée par le cyanate de phényle, elle fournit une phénylurée $\text{C}^6\text{H}^5\text{-AzH-CO-AzC}^6\text{H}^5\text{OCl}$ qui cristallise en aiguilles blanches fusibles à 148°. — L'acide azoteux donne une nitrosamine $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzOCl-AzO}$ fusible à 96°,5.

Le chlorhydrate de la 2-méthyl-5-chlorophénomorpholine fond à 105-106°; il est dissocié par l'eau. — Cette base a été obtenue synthétiquement à partir du chloronitrophénol :



En traitant le sel de potassium de ce composé par la chloracétone, on obtient le chloronitrophénacétol $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)\text{Cl-O-CH}^2\text{-CO-CH}^3$ (f. 86°. Semicarbazone, f. 195°) qui, réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, donne la 2-méthyl-5-chlorophénomorpholine.

α -Nitro- β -naphtacétol $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{AzO}^2\text{O-CH}^2\text{-CO-CH}^3$ — Obtenue par action du nitronaphtol sodé sur la chloracétone. Aiguilles fusibles à 145°; sa phénylhydrazone cristallise en feuillets f. 120° et sa semicarbazone en aiguilles fusibles à 208°.

Méthyl-naphtomorpholine. — On la prépare en réduisant le dérivé précédent par l'étain et l'acide chlorhydrique. Aiguilles se colorant à l'air en violet, puis en brun. F. 95°,5. Le chlorhydrate fond à 229°; il est complètement dissocié par l'eau et la liqueur additionnée de Fe^2Cl^6 se colore en bleu passant au vert, puis au jaune. Le chloroplatinate fond à 237°. — La base donne un dérivé benzoylé fusible à 183°,5 et une nitrosamine qui brunit à 150° et fond à 130-195°; on obtient également un dérivé acétylé fusible à 124° et une phénylurée cristallisant en aiguilles et fondant à 180°.

E. E. BLAI-E.

Sur la strophantine; L. KOHN et V. KULISCH (*D. ch. G.*, t. 34, p. 514; 28.98). — Les auteurs obtiennent la strophantine pure de la manière suivante; les semences de strophantus sont débarrassées de leurs aigrettes, contusées et privées d'huile par épuisement continu

au moyen de la ligroïne. On sèche et épuise alors par l'alcool à 70°. La liqueur est précipitée par l'acétate et l'oxyde de plomb, puis filtrée. On sépare l'excès de plomb au moyen de H^2S , filtré et concentré dans le vide.

Par ce procédé, les semences de *strophantus hispidus* et Kombé donnent la même strophanthine cristallisée, avec un rendement de 0,3 à 0,5 0/0 (1).

Les analyses concordent avec la formule $C^{31}H^{48}O^{12}$ appuyée par ce fait que la détermination du nombre de méthoxyles conduit à un OCH^3 pour $C^{31}O^{48}O^{12}$, ce qui élimine la formule $C^{13}H^{20}O^5$, également possible.

Cette formule diffère donc de celle de Fraser ($C^{16}H^{26}O^8$ ou $C^{20}H^{34}O^{10}$) et est identique à celle d'Arnaud.

Le corps réducteur que donne l'hydrolyse de la strophanthine ne fournit pas les réactions des hexoses.

E. E. BLAISE.

Strophantine et strophantidine; Franz FEIST (*D. ch. G.*, t. 31, p. 534; 28.3.98). — L'auteur a opéré comme Fraser sur les semences de *S. Kombé* et arrive à une strophantine analogue à celle de cet auteur, mais différente de celle qu'Arnaud a obtenue à partir du *S. hispidus*. (La strophantine amorphe fournie par le *S. hispidus* est étudiée actuellement par M. Thoms.)

La strophantine de l'auteur est une poudre cristalline, réduisant la liqueur de Fehling, optiquement inactive, absorbant l'humidité et donnant plusieurs hydrates; le procédé de préparation n'est pas indiqué.

L'analyse et la détermination cryoscopique du produit séché à 105° ou sur l'acide sulfurique conduisent à la formule $C^{32}H^{48}O^{16}$. Ce produit fond à 170° en se décomposant.

L'hydrolyse au moyen de l'acide chlorhydrique donne un précipité de strophantidine et une liqueur réductrice. Celle-ci, débarrassée d' HCl par $AgOH$ donne, par évaporation, un résidu qu'on reprend par l'alcool méthylique. Le produit insoluble dans ce véhicule constitue une poudre cristalline, fusible à 207° et répondant à la formule $C^{13}H^{24}O^{10}$. Ce corps ne réduit la liqueur de

(1) On admet en général que les *S. hispidus* et Kombé donnent des produits différents. Cela tient vraisemblablement à ce que les variétés, désignées commercialement sous la dénomination hispidus, reconnaissent des origines très diverses; les unes donnant avec SO^4H^2 la coloration verte de la strophantine, tandis que les autres ne fournissent qu'une coloration rouge et ne renferment pas de strophantine.

(N. de la R.)

Fehling que par une ébullition prolongée, ne donne pas d'osazone et n'est pas fermentescible; $\alpha_p = 78^{\circ},24'$; oxydé, il ne fournit que de l'acide oxalique. — Par benzoylation, on obtient un dibenzoate fus. à 126° et une combinaison $C^{20}H^{22}O^8$.

Le produit soluble dans l'alcool méthylique est fortement réducteur; il renferme une trace de dextrose (caractérisée par son osazone) et un autre produit réducteur fusible à 95° .

La strophantidine fond à $169-170^{\circ}$ et se décompose à 176° . Elle répond à la formule $C^{26}H^{38}O^7 + 1,5H^2O$ et donne, avec l'acide sulfurique, une coloration rouge. Oxydée par le permanganate alcalin, elle donne les acides acétique et oxalique; l'acide chromique fournit au contraire de l'acide benzoïque.

Traitée par les alcalis, elle donne deux dérivés; l'un: $C^{24}H^{30}O^5 + 1,5H^2O$ fond à 294° en se décomposant est soluble dans la soude au moment de sa précipitation, et ne s'y dissout qu'à l'ébullition lorsqu'il a été desséché (anhydride d'acide, olide?). Il colore SO^4H^2 en violet et donne par oxydation permanganique un acide fusible au-dessus de 300° . — L'autre, $C^{24}H^{30}O^5$, plus soluble dans l'alcool méthylique, cristallise en aiguilles fusibles à $198^{\circ},5$, insolubles dans la soude, solubles dans la potasse. Il colore SO^4H^2 en rouge passant au vert.

L'action du brome sur la strophantidine en solution étherée donne deux bromures: $C^{30}H^{54}Br^5O^{10}$ (F. 126°) et $C^{32}H^{58}Br^{11}O^{11}$ (F. 160°). Enfin, l'oxydation de la strophantidine par le brome en liqueur alcaline donne un acide bibasique en C^{32} , fusible à 163 .

E. E. BLAISE.

Sur la composition des lichens; O. HESSE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 663; 25.4.98). — L'acide rhizocarpique répond à la formule $C^{28}H^{22}O^7$; ce n'est pas un acide vrai, ce qui permet de le séparer des acides parellique et rhizonique qui l'accompagnent dans le *Rhizocarpon*.

L'acide rhizonique répond à la formule $C^{19}H^{20}O^7$; prismes anhydres, F. 185° ; donne avec Fe^3Cl^6 alcoolique une coloration violette. L'eau de baryte le décompose en acide carbonique, β -orcine et acide rhizoninique $C^8H^7(OH)(O-CH^3)CO^2H$, isomère de la physcyanine $C^8H^7(OH)^2CO^2CH^3$.

E. E. BLAISE.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur le racémisme partiel ; A. LADENBURG et W. HERZ (*D. ch. G.*, t. 31, p. 937-938 ; 9.5.98). — Le sel quinine de l'acide pyrotartrique gauche est beaucoup plus soluble dans l'eau que celui de l'acide droit et que celui de l'acide racémique. Les auteurs ont purifié partiellement l'acide gauche en utilisant cette propriété. Ils évaporent jusqu'à commencement de cristallisation une solution aqueuse de ces sels et ils éliminent successivement les dépôts cristallins qui se forment. Ils obtiennent finalement un résidu sirupeux qui renferme environ 75 0/0 d'acide gauche, 15 p. du sel de quinine correspondant se dissolvent dans 150 p. d'alcool à la même température, tandis que la même quantité d'alcool ne dissout que 3,2 p. de sel racémique et 4,2 p. de sel droit à la même température. — Il résulte de là que le sel de quinine de l'acide inactif est non pas un mélange de sels gauche et droit, mais un véritable sel de l'acide racémique. C'est, d'après les auteurs, un cas de racémisme partiel.

P. FREUNDLER.

Recherches sur la quantité d'acide sulfurique contenu dans la cendre d'os ; C.-T. MÖRNER (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 23, p. 311).

— L'auteur confirme ces deux faits établis par Weiske (*Ibid.*, t. 7, p. 446 et 478), à savoir que les os ne contiennent pas de sulfates et que ces sels n'apparaissent que dans la cendre d'os.

Mais cet acide sulfurique ne provient pas de la destruction du collagène, comme le pensait Weiske ; il est dû pour sa plus grande partie à l'act. prolongée des produits du gaz d'éclairage sur la cendre d'os. Ainsi 20 gr. d'os de mouton fournissent par calcination : sur une lampe à alcool ; 0^{sr},010, sur un bec de gaz, 0^{sr},050 (après 6 h.) et 0,187 (après 24 h.) de SO⁴Ba. Une petite quantité d'acide sulfurique (environ 0^{sr},02 de SO³ 0/0 de substance osseuse sèche chez l'homme, le mouton et le bœuf) provient donc de l'os lui-même ; mais comme la calcination ménagée des os en vase clos fournit autant d'acide sulfurique que la calcination complète à l'air libre, et que les os riches en substance cartilagineuse (os de veau, de poissons) en donnent plus que ceux des mammifères, l'auteur estime que cet acide provient non de l'oxydation du soufre de la substance collagène, mais de la décomposition de l'acide chondroïtine-sulfurique.

E. LAMBLING.

Sur la richesse des os d'oiseaux en matières minérales; F. DÜRING (*Zeit. physiol. Ch.* t. 23, p. 321.) — Contrairement à la thèse admise en général, l'ensemble du squelette est moins riche en matières minérales chez les oiseaux que chez les mammifères. La richesse en cendres reste, le plus souvent, inférieure à 66 0/0, chiffre moyen adopté pour les os (secs et débarrassés de graisse) des mammifères. Les os longs sont plus riches que les os plats (voy. les tableaux réunis par l'auteur).

E. LAMBLING.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'éthanolméthylamine et sur la diéthanolméthylamine; Ludwig KNORR et Hermann MATTHES (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1069-1072; 23.5.98). — Ces 2 bases peuvent être facilement obtenues à l'état de pureté en faisant réagir l'oxyde d'éthylène sur une solution aqueuse concentrée de méthylamine refroidie au-dessous de 0°. Les 2 produits sont ensuite séparés par distillation fractionnée. — 44 gr. d'oxyde d'éthylène et 200 cc. de méthylamine à 15 0/0 ont donné 9^{gr},2 d'éthanolméthylamine et 44^{gr},4 de diéthanolméthylamine. — L'éthanolméthylamine (méthylamino-1-éthanol-2) $\text{CH}_3\text{.AzH.CH}_2\text{.CH}_2\text{OH}$ est un liquide visqueux incolore, fortement basique, doué d'une odeur désagréable. Elle attaque le cuivre, le liège, fume à l'air, et se dissout en toutes proportions dans H_2O , l'alcool et l'éther. $D_{20} = 0,937$; éb. 159° sous 747 mm.; $n_D = 1,485$ à 20°. $R_D = 21,03$. — L'éthanolméthylamine donne les réactions suivantes : avec HgCl_2 , précipité blanc amorphe, soluble dans un excès des 2 réactifs, et devenant orange à chaud; avec l'acide phosphomolybdique, précipité jaune serin; avec l'iodobismuthate de K, précipité orangé cristallin, le *picrate* $(\text{C}_3\text{H}_9\text{AzO.C}_6\text{H}_3\text{Az}_3\text{O}_7)$, cristallise en fines aiguilles jaunes f. à 150° solubles dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther. — Le *chlorhydrate* est une poudre cristalline blanche déliquescence. Le *chloraurate* fond à 146°; prismes solubles dans H_2O . — Le *chloroplatinate* $(\text{C}_3\text{H}_9\text{AzO.HCl.PtCl}_6)$, cristallise en tables solubles dans H_2O . Il se décompose vers 130°.

La *diéthanoléthylamine* $\text{CH}_3\text{OH.CH}_2\text{.Az(CH}_2\text{).CH}_2\text{.CH}_2\text{OH}$ constitue un liquide basique, visqueux, hygroscopique, doué d'une faible odeur. Elle bout à 248° sous 747 mm. et fume à l'air; soluble

à l'infini dans H_2O et l'alcool, peu soluble dans l'éther. — $D_{20} = 1,0377$; $n_D = 1,4678$; $R_M = 31,86$. — La diéthanolméthylamine donne avec $HgCl_2$, un précipité blanc gélatineux, soluble dans un excès des 2 réactifs, et qui devient rouge à chaud; avec l'acide phosphomolybdique, précipité jaune soluble dans un excès; avec une solution de tannin, précipité blanc; avec l'iodobismuthate de K, précipité orangé cristallin. — Le *picrate* cristallise en aiguilles jaunes f. à 95° , peu solubles dans l'alcool, très solubles dans H_2O . — Le *chlorhydrate* $C^3H^{13}AzO^2.HCl$ constitue une masse blanche très hygroscopique. — Le *chloraurate* f. à 102° ; prismes solubles dans H_2O . — Le *chloroplatinate* cristallise en prismes rhomboédriques solubles dans H_2O , peu solubles dans l'alcool. Il se décompose vers 150° .
P. FREUNDLER.

Sur les bases à fonction alcool dérivées de l'éthylamine;
Ludwig KNORR et Werner SCHMIDT (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1072-1078; 23.5.98). — L'oxyde d'éthylène réagit violemment sur l'éthylamine à froid en donnant un mélange d'éthanoléthylamine et de diéthanoléthylamine. — L'*éthanoléthylamine* $CH^2OH-CH^2.AzHC^2H^5$ est un liquide incolore, basique, fumant à l'air, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; éb. 169° sous 751 mm. $D_{20} = 0,9140$; $n_D = 1,4440$; $R_M = 25,66$. — En partant de 44 gr. d'oxyde d'éthylène et de 200 gr. d'éthylamine à 23 0/0 on obtient 28 gr. d'éthanoléthylamine et 30 gr. de diéthanoléthylamine. — L'éthanoléthylamine fournit les réactions suivantes : avec $HgCl_2$, précipité blanc amorphe, soluble dans un excès des deux réactifs; avec l'acide phosphomolybdique, précipité cristallin, jaune; avec l'iodure de cadmium et de K, précipité blanc soluble dans un excès; avec une solution concentrée de tannin, précipité gélatineux; avec l'iodobismuthate de K, précipité orangé qui cristallise dans AzO^3H dilué en prismes d'un rouge rubis, f. à 170° . — Le *picrate* $C^4H^{11}AzO.C^6H^3Az^3O^7$ fond à 127° ; prismes monocliniques jaunes solubles dans H_2O . — Le *chlorhydrate* $C^4H^{11}AzO^3.HCl$ est en aiguilles déliquescentes; le *chloraurate* cristallise en aiguilles jaunes, f. à 127° , solubles dans H_2O ; le *chloroplatinate* précipité par l'alcool, se présente sous la forme de petits cristaux hygroscopiques, f. à 146° .

La *diéthanoléthylamine* $CH^2OH.CH^2.Az(C^2H^5).CH^2.CH^2OH$, est un liquide jaunâtre, huileux, qui bout à 252° sous 750 mm., et qui fume à l'air. Elle est soluble dans H_2O et l'alcool, peu soluble dans l'éther. Les vapeurs d'eau ne l'entraînent pas. $D_{20} = 1,0135$; $n_D = 1,4663$; $R_M = 36,37$. — La diéthanoléthylamine donne avec $HgCl_2$, un précipité blanc, qui devient brun à chaud et qui se

dissout dans un excès des 2 réactifs; avec l'iodure de cadmium et de K, précipité blanc soluble dans un excès; avec l'acide phosphomolybdique, précipité cristallin jaunâtre; avec le tannin, précipité blanc soluble dans un excès; avec l'iodobismuthate de K, précipité orangé f. à 156°. Le *picrate* $C^6H^{15}AzO^3.C^6H^3Az^3O^7$, cristallise en prismes ou en aiguilles jaune citron, f. à 101°, solubles dans H^2O . Le *chlorhydrate* $C^6H^{15}AzO^3.HCl$ est en paillettes déliquescentes. Le *chloraurate* f. à 81°; prismes orangés solubles dans H^2O bouillante. Le *chloroplatinate* $(C^6H^{15}AzO^3.HCl)^3PtCl^4.H^2O$ cristallise en prismes rhombiques orangés f. à 50°. Le *sel anhydre* fond à 110°. — L'*iodéthylate* $C^6H^{15}AzO^3.C^2H^5I$ f. à 214°; paillettes blanches peu solubles dans l'alcool.

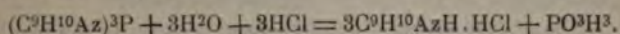
P. FREUNDLER.

Sur la réduction du carbonate d'éthyl-o.-nitrophényle et sur l'oxyphényluréthane; J. H. RANSOM (*D. ch. G.*, t. 34, p. 1055-1066; 9.5.98). — M. Bender a obtenu en réduisant le carbonate d'éthyle o.-nitrophényle au moyen de Sn et HCl un composé auquel il a attribué la constitution $AzH^3.C^6H^4.OCO^2C^2H^5$. Toutefois l'absence de propriétés basiques chez ce composé, ainsi que diverses réactions, ont conduit l'auteur à admettre que la réduction du groupe AzO^3 est suivie d'une transposition moléculaire qui donne naissance à de l'oxyphényluréthane $OH.C^6H^4.AzH.CO^2C^2H^5$ déjà décrit par M. Groevski. — La réduction s'effectue de la façon suivante : 27 gr. du dérivé nitré, dissous dans l'alcool, sont additionnés de 65 cc. de HCl concentré et de 40 gr. d'étain. On refroidit constamment dans un mélange de neige et de sel. Le produit est ensuite recristallisé dans H^2O bouillante. Si l'on laisse la température s'élever pendant la réduction, on obtient des quantités notables de carbamidophénol $CO(AzHC^6H^4OH)^2$. L'oxyphényluréthane fond à 85° et son dérivé benzoylé $C^6H^5CO.OC^6H^4.AzH.CO^2C^2H^5$ à 75°. Si l'on chauffe ce dernier vers 240-250°, on le décompose en alcool, benzoylcarbamidophénol et benzénylaminophénol f. à 103°. — Le méthoxyphényluréthane $CH^3O.C^6H^4.AzH.CO^2C^2H^5$, s'obtient facilement en traitant une solution alcaline d'anisidine par le chlorocarbonate d'éthyle; liquide incolore, éb. 182° sous 26 mm. L'o.-méthoxybromophényluréthane $CH^3O.C^6H^3Br.AzH.CO^2C^2H^5$, se prépare en faisant agir Br sur une solution sulfocarbonique du précédent. Aiguilles blanches f. à 101-102°, solubles dans la ligroïne bouillante. — Le carbonate d'éthyle-p.-nitrophényle $AzO^3.C^6H^4O.CO^2C^2H^5$, a été soumis à une étude analogue. On le prépare en faisant agir le chlorocarbonate d'éthyle sur une solution alcaline de p.-nitrophénol. Aiguilles blanches f. à 68°, solubles

dans l'éther, la ligroïne et l'alcool. Rendement 85 0/0. La réduction de ce dérivé nitré au moyen de SnCl_2 et de HCl en solution alcoolique fournit le *chlorhydrate* de $\text{C}^9\text{H}^5\text{CO}.\text{OC}^6\text{H}^5.\text{AzH}^2.\text{HCl}$, en cristaux incolores qui fondent vers 197° en se décomposant. — La base libre f. à 36° . — Le *chloroplatinate* se décompose à 237° . — La carbamide, $\text{C}^9\text{H}^5.\text{CO}.\text{O}.\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}.\text{COAzH}^2$, f. à 150° .

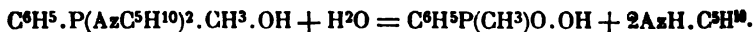
P. FREUNDLER.

Sur quelques Az-phosphines et sur quelques dérivés de l'Az-phosphonium; A. MICHAELIS (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1037-1047; 9.5.98). — L'auteur a décrit précédemment une pipéridine-phosphine $(\text{C}^9\text{H}^{10}\text{Az})^3\text{P}$. Il a préparé un certain nombre de combinaisons analogues. — La *tétrahydroquinoléine-phosphine* $(\text{C}^9\text{H}^{10}\text{Az})^3\text{P}$ s'obtient en faisant réagir PCl_3 sur une solution étherée de tétrahydroquinoléine. Le précipité blanc qui se forme est lavé et recristallisé dans le benzène. Tables rhombiques, f. à 204° , solubles dans le chloroforme, insolubles dans l'éther. Les acides minéraux dédoublent ce corps suivant l'équation



La tétrahydroquinoléine-phosphine est difficilement oxydable. — L'*oxyde* $(\text{C}^9\text{H}^{10}\text{Az})^3\text{PO}$ s'obtient en faisant réagir POCl_3 sur la tétrahydroquinoléine. Il cristallise dans l'éther en prismes rhombiques f. à 91° , solubles dans les dissolvants organiques. — Le *dérivé sulfuré* $(\text{C}^9\text{H}^{10}\text{Az})^3\text{PS}$ se prépare en chauffant à 170° , 2 mol. de phosphine avec 1 mol. de soufre. Il cristallise dans l'alcool en cubes blancs f. à 192° , peu solubles dans l'éther. On l'obtient également en traitant la tétrahydroquinoléine par PSCl_3 . — L'*iodométhylate* $(\text{C}^9\text{H}^{10}\text{Az})^3\text{P}.\text{CH}_3\text{I}$, obtenu par union directe des composants, se présente sous la forme d'aiguilles rhombiques f. à 188° , solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, et H_2O . — Le *chlorométhylate* $(\text{C}^9\text{H}^{10}\text{Az})^3\text{P}.\text{CH}_3\text{Cl}$ fond à 150° ; aiguilles solubles dans l'alcool et H_2O . Le *chloroplatinate* est en cristaux rougeâtres f. à 230° avec décomposition partielle. — La *phényldipipéridine-phosphine* $\text{C}^6\text{H}_5\text{P}(\text{AzC}^5\text{H}^{10})^2$ prend naissance dans l'action du chlorure de phosphényle (1 mol.) sur la pipéridine (5 mol.) en solution étherée. Paillettes blanches f. à 78° , solubles dans les dissolvants organiques, insolubles dans H_2O . Les acides minéraux décomposent ce corps. Le chlore sec (en solution dans l'éther de pétrole), le transforme en un *chlorure* $\text{C}^6\text{H}_5.\text{P}(\text{AzC}^5\text{H}^{10})^2\text{Cl}_2$, masse déliquescence peu stable, qui donne naissance à l'*oxyde* quand on la traite par H_2O . — L'*oxyde* $\text{C}^6\text{H}_5\text{P}(\text{AzC}^5\text{H}^{10})^2\text{O}$ s'obtient plus facilement en faisant agir

$C^6H^5 \cdot POCl^2$ sur une solution étherée de pipéridine (4 mol.); masse cristalline blanche, très hygroscopique, f. à 68° , soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans H^2O et HCl dilué. — Le *dérivé sulfuré* $C^6H^5P(AzC^3H^{10})^2S$, obtenu en chauffant la phosphine avec du soufre à 130° , cristallise en aiguilles blanches solubles dans l'éther. — Les phosphines donnent des composés d'addition assez peu stables avec CS^2 . Avec la phényldipipéridinephosphine, par exemple, on obtient 2 corps : $C^6H^5P(AzC^3H^{10})^2 \cdot 2CS^2$, poudre jaunâtre f. à 144° , soluble dans le benzène et le chloroforme, insoluble dans l'éther, l'alcool et H^2O ; $C^6H^5P(AzC^3H^{10})^2 \cdot CS^2$, résultant de la décomposition spontanée du précédent, aiguilles jaunes f. à 137° , insolubles dans l'éther et l'alcool. — L'*iodométhylate* $C^6H^5P(AzC^3H^{10})^2 \cdot CH^3I$ cristallise en tables f. à 167° , solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther et H^2O . La base hydroxylée est sirupeuse. — Le *chlorométhylate* se présente sous la forme d'aiguilles blanches f. à 130° , solubles dans H^2O . — Le *chloroplatinate* $[C^6H^5P(AzC^3H^{10})^2 \cdot CH^3]^2PtCl^6$ fond à 178° ; tables rougeâtres solubles dans H^2O bouillante. — Le *bromométhylate* $C^6H^5P(AzC^3H^{10})^2 \cdot CH^3Br$ est en aiguilles blanches. — Lorsqu'on chauffe la base hydroxylée, celle-ci perd 1 mol. de pipéridine en donnant de l'*acide méthylphénylphosphinique*



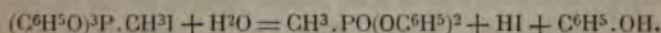
Le groupe CH^3 est donc bien rattaché au phosphore. — L'*iodéthylate* $C^6H^5P(AzC^3H^{10})^2 \cdot C^2H^5I$ cristallise en fines aiguilles blanches f. à 174° , solubles dans H^2O . — Le *chlorobenzylate* $C^6H^5P(AzC^3H^{10})^2 \cdot C^7H^7Cl$, est très déliquescent. Son chloroplatinate cristallise dans l'eau en tables rouges qui fondent à 204° . — La *phénylditétrahydroquinoléinephosphine* $C^6H^5P(AzC^9H^{10})^2$ s'obtient en traitant la tétrahydroquinoléine (4 mol.) par le chlorure de phosphényle (1 mol.). Cristaux cubiques f. à 150° , solubles dans le benzène, peu solubles dans l'éther et l'alcool. L'*iodométhylate* cristallise en aiguilles soyeuses f. à 136° , solubles dans H^2O bouillante. — L'*oxyde* $C^6H^5P(AzC^9H^{10})^2O$ fond à 216° ; aiguilles blanches.

Les homologues de la phénylpipéridinephosphine se préparent d'une façon analogue. — La *p-tolyldipipéridine Az-phosphine* $C^7H^7 \cdot P(AzC^3H^{10})^2$ cristallise dans l'éther en grands prismes clinorhombiques f. à 80° ; l'*iodométhylate* fond à 186° , l'*iodéthylate* à 191° , l'*iodo-n.-propylate* à 197° , l'*iodisobutylate* à 204° et le *chlorobenzylate* à 125° ; aiguilles insolubles dans H^2O . — L'*acide p-tolylméthylphosphinique* $C^7H^7 \cdot P(CH^3)O \cdot OH$ s'obtient en évaporant à consistance sirupeuse une solution aqueuse de la base et en chauffant

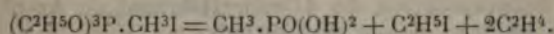
ensuite le résidu à 150-180° jusqu'à disparition de la réaction alcaline. On transforme ensuite l'acide en *sel d'Ag* $C^7H^7.P(CH^3)O.OAg$; paillettes nacrées. — L'acide libre cristallise en aiguilles blanches f. à 120°, solubles dans l'alcool, peu solubles dans H^2O . L'*oxyde* $C^7H^7.P(C^3H^{10})^2O$ fond à 60°; aiguilles blanches hygroscopiques. Le *sulfure* fond à 88°. La combinaison sulfocarbonique $C^7H^7.P(AzC^3H^{10})^2.2CS^2$ se présente sous la forme de cristaux jaunes f. à 139°, solubles dans les dissolvants organiques, sauf dans l'éther. — La p.-tolyliditétrahydroquinoléinephosphine $C^7H^7.P(AzC^3H^{10})^2$ cristallise en aiguilles blanches f. à 140°, peu solubles dans l'éther, l'alcool et le benzène. — L'*oxyde* $C^7H^7P(AzC^3H^{10})^2O$ fond à 181°; aiguilles blanches. — La *chlorophényldipipéridinephosphine* $ClC^6H^4.P(AzC^3H^{10})^2$ fond à 95°, l'*anisyl*dipipéridinephosphine $CH^3O.C^6H^4.P(AzC^3H^{10})^2$ à 69° et la *phényldipipéridinephosphine* à 84°.

P. FREUNDLER.

Sur l'action des iodures alcooliques sur les soi-disant éthers phosphoreux ou o.-phosphines; A. MICHAELIS et R. KAEHNE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1048-1055; 9.5.98). — Les auteurs ont montré précédemment que les phosphites aromatiques (*o.-phosphines*) s'unissent aux iodures alcooliques pour donner naissance à des iodalcoylates peu stables que l'eau et les alcalis dédoublent suivant l'équation



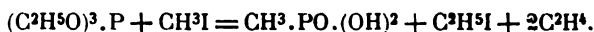
Les phosphites gras ne paraissent s'unir aux iodalcoylates que d'une façon tout à fait momentanée, car le produit de la réaction est constitué par de l'acide méthylphosphinique, de l'iodure d'éthyle et de l'éthylène :



L'*iodométhylate* $(C^6H^5O)^3P.CH^3I$ a été préparé en chauffant 48 h. en vase clos, au B.-M., 13 gr. de phosphite de phényle et 8 gr. d'iodure de méthyle. Aiguilles blanches peu stables, f. à 70-75°. La soude décompose ce corps en donnant l'*éther diphénylique de l'acide méthylphosphinique* $CH^3.PO.(OC^6H^5)^2$; cristaux f. à 37°; éb. 190-195° sous 11 mm. — Le *chlorobenzylate* $(C^6H^5O)^3P.C^6H^5.CH^2Cl$, obtenu par le même procédé, mais en chauffant à 175°, constitue un liquide jaunâtre, incristallisable. — La soude le décompose en phénol et *benzylphosphinate de phényle* $C^6H^5CH^2.PO.(OC^6H^5)^2$. Cristaux blancs f. à 60°, solubles dans l'éther, le benzène et l'alcool. — La *crésolphosphine* $(CH^3.C^6H^4O)^3P$ bout à 250-255° sous 10 mm;

liquide réfringent décomposable par H^2O . — L'*iodométhylate* se solidifie à basse température. Traité par un alcali, il se dédouble en *p*-crésol et *méthylphosphinate de p*-crésyle $CH^3.PO(OC^6H^4.CH^3)$, liquide bouillant à $220-225^\circ$ sous 12 mm. — La *m*-crésol-phosphine $(CH^3.C^6H^4O)^3P$ est un liquide incolore, bouillant à $235-238^\circ$ sous 7 mm. L'*iodométhylate* se forme déjà à la température du B.-M.; poudre cristalline très hygroscopique. Le *méthylphosphinate de crésyle* bout à $200-205^\circ$ sous 7 mm. — L'*iodéthylate* n'a pu être isolé à l'état de pureté. — La *pseudo-cuménol-o*-phosphine $[(CH^3)^3.C^6H^2O]^3P$ bout à $270-274^\circ$ sous 16 mm. $D_{17} = 1,038$. — Le *méthylphosphinate de pseudo-cuményle* cristallise dans l'éther en aiguilles f. à 90° . — La *phosphine du p*-chlorophénol $[ClC^6H^4O]^3P$ constitue une masse cristalline incolore f. à 49° ; éb. $290-297^\circ$ sous 15 mm. — L'*iodométhylate* est en cristaux blancs f. à 71° . Le *méthylphosphinate de p*-chlorophényle $CH^3PO(OC^6H^4Cl)^3$ bout à 245° sous 20 mm.

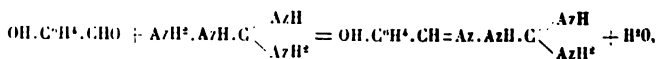
L'iodure de méthyle réagit sur le phosphite triéthylique vers 220° suivant l'équation :



Il se forme également de l'acide phosphoreux et de l'acide phosphorique. On a séparé l'acide méthylphosphinique en transformant le mélange des acides en sels de plomb. Seul le sel de l'acide méthylphosphinique est soluble dans l'acide acétique dilué. Les *o*-phosphines s'unissent directement avec Cl, O, S, Se, etc. Le *sélénure* $(ClC^6H^4O)^3PSe$ cristallise en aiguilles blanches f. à 88° , solubles dans l'alcool.

P. FREUNDLER.

Sur la décomposition du diphenyltétrazol en *Az*-phényltétrazol de Bladin; Edgar WEDEKIND (*D. ch. G.*, t. 31, p. 942-948; 9.5.98). — L'auteur a montré précédemment que l'oxydation des dérivés phényles du tétrazol ne réussit que lorsque les groupements phényles supportent eux-mêmes un groupement OH ou AzH^2 . — L'oxydiphenyltétrazol n'a pas pu être préparé par les procédés habituels, c'est-à-dire à partir de l'*oxybenzylidèneamino-guanidine*. L'*acétate* de cette dernière base a été obtenue en condensant l'aldéhyde salicylique avec le nitrate d'amidoguanidine :



aiguilles incolores f. à 192° , solubles dans H^2O chaude et l'alcool.

peu solubles dans les dissolvants organiques. FeCl_3 colore en vert une solution aqueuse de ce sel. Le chlorure de diazobenzène le transforme en une substance cristalline rouge f. à 177° , dont la composition ne répond pas à celle de l'oxyguanazylbenzène et qui fournit un dérivé nitré explosif de couleur jaune d'or. — Le *p.-amino-1-diphényltétrazol* (pentaquadrazadiène-3-phényl-5-amino-phényl-3) $\text{AzH}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{Az-Az.C}^6\text{H}^5 \\ \text{Az=Az} \end{smallmatrix}$ s'obtient en réduisant le

nitrodiphényltétrazol correspondant par HCl et par SnCl_2 ; prismes incolores f. à 156° , solubles dans les dissolvants organiques, insolubles dans H_2O . — Le *chlorhydrate* et le *nitrate* cristallisent en aiguilles presque insolubles dans H_2O . L'*acétate* est également en aiguilles et le *sulfate* en prismes blanchâtres f. à 225° . — En traitant l'aminodiphényltétrazol par HCl et AzO^2Na , on obtient l'*oxydiphényltétrazol* $\text{OH.C}^6\text{H}^4.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{Az-Az.C}^6\text{H}^5 \\ \text{Az=Az} \end{smallmatrix}$, qui cristallise dans

H_2O bouillante en paillettes f. à 191° , solubles dans les alcalis et les dissolvants organiques. — L'oxydation de l'aminodiphényltétrazol par KMnO_4 en présence de AzO^3H fournit l'*acide phényltétrazolcarbonique* de Bladin $\text{CO}^2\text{H.C} \begin{smallmatrix} \text{Az-Az.C}^6\text{H}^5 \\ \text{Az=Az} \end{smallmatrix}$ f. à 138° . —

Ce dernier se transforme en phényltétrazol lorsqu'on le chauffe à 150° .

P. FREUNDLER.

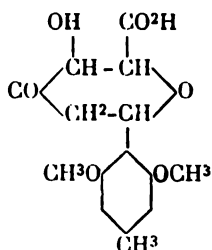
Sur la variation régulière des points de fusion dans les noyaux azotés pentagonaux; Edgar WEDEKIND (*D. ch. G.*, t. 31, p. 949-953; 9.5.98). — Le tétrazol fond plus haut que le phényltétrazol

$\text{C}^6\text{H}^5.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{Az-AzH} \\ \text{Az=Az} \end{smallmatrix}$ et ce dernier fond plus haut que son isomère $\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{Az-Az.C}^6\text{H}^5 \\ \text{Az=Az} \end{smallmatrix}$. Pour expliquer ces variations irrégulières, l'auteur invoque la dissymétrie croissante de la molécule.

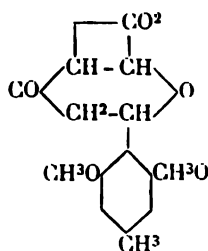
P. FREUNDLER.

Composition chimique des podophylles indien et américain (*Podophyllum emodi* et *Podophyllum peltatum*); Wyndham R. DUNSTAN et T. A. HENRY (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 209; 4. 98). — Les auteurs ont étudié comparativement la composition chimique des podophylles extraits de ces deux plantes. Ils ont constaté que

ces produits renferment les mêmes principes. A la podophyllotoxine, ils attribuent la formule $C^{15}H^{14}O^6 \cdot 2H^2O$ et considèrent l'acide podophyllique de Kursten, non comme le produit d'oxydation de la picropodophylline, mais comme un acide $C^{15}H^{14}O^7$ provenant de l'hydratation de la picropodophylline qui serait son olide. D'après eux, la podophyllotoxine et la picropodophylline renferment deux groupes OCN^3 , elles fournissent chacune un dérivé monobromé et donnent, par fusion avec la potasse, de l'acide acétique et de l'orcine, AzO^3H les transforme en ac. oxalique ; quand on les distille sur la poudre de Zn, elles fournissent du diméthyl-naphtalène. Les auteurs considèrent ces corps comme des dérivés de la phénylhydro- γ -pyrone.



Acide podophyllique.



Picropodophylline.

Ils démontrent que la podophylloquercétine, que Kursten croyait différente de la quercétine, est, en réalité, identique à ce dernier composé. Enfin, ils ont isolé une podophyllorésine donnant un dérivé acétylé cristallisé et répondant probablement à la formule $C^{12}H^{12}O^4$. Le *P. peltatum* doit ses propriétés purgatives à la podophyllotoxine et à la podophyllorésine ; le *P. emodi* fournit du reste plus de *podophyllin* (10 à 12 0/0) que le *P. peltatum* (4-6 0/0) et peut le remplacer avec avantage.

Podophyllotoxine $C^{15}H^{14}O^6 \cdot 2H^2O$. — On épuise le *podophyllin* par $CHCl^3$ bouillant ; on dist., on reprend par C^6H^6 bouillant, on décolore au noir animal, on fait crist. Cette subst. crist. en aig. F. 117° ; elle est peu sol. dans l'eau, sol. dans les solv. org. sav. amère ; sa sol. alcoolique donne $\alpha_D^{20} = -94^\circ, 48'$. Maintenue à son point de fusion, elle donne la *podophyllotoxine anhydre* qui crist. dans un mélange de $CHCl^3$ et d'éther de pétrole secs et qui donne en sol. alc. $\alpha_D^{20} = -78^\circ, 4'$.

Picropodophylline. — Obtenue en partant du corps précédent par ébullition avec les alcalis en sol. aq. et acidification par HCl .

Crist. dans l'alcool en aig. F. 227°, très amère, inactive sur la lumière polarisée. — Isomère de la podophyllotoxine.

La sol. de podophyllotoxine dans les alcalis, refroidie et acidulée par l'acide acétique dilué, fournit un acide gélatineux, l'ac. *podophyllique*, identique à l'acide picropodophyllique de Podwysotski, qui se transforme avec la plus grande facilité en picropodophylline en perdant de l'eau. La sol. ag. de podophyllate de soude donne $\alpha_D = -83^{\circ},8'$.

Podophyllotoxine monobromée. — F. $>250^{\circ}$.

Picropodophylline monobromée. — F. 138°.

Podophyllorésine. — Le résidu de l'action de CHCl_3 sur le podophyllin, bien que complètement exempt de podophyllotoxine, possède encore une action purgative; dissous dans l'alcool et soumis à une précipitation fractionnée par l'eau, il donne la podophyllorésine, corps amorphe que l'anhydride acétique transforme en *dérivé acétylé* f. 128° et qui, par l'action de la potasse fondante, fournit de l'acide protocatéchique et une subst. qui est probablement l'ac. p.-oxybenzoïque.

Les auteurs indiquent en terminant des procédés qui permettent de doser le podophyllin et la podophyllotoxine dans les rhizomes des podophyllum.

A. VALEUR.

Sur les matières colorantes de la lignone et sur la cérulignone; C. LIEBERMANN et G. CYBULSKI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 615; 25.4.98). — L'un des auteurs a observé précédemment [*Bull.* (3), t. 20, p. 260] que les matières colorantes de la lignone qui à première vue devraient, d'après leurs propriétés, rentrer dans la catégorie des matières colorantes solides, sont en réalité trop instables pour pouvoir être utilisées industriellement. Le peu de connaissances que l'on possède actuellement sur les causes des changements que subissent certaines couleurs a engagé l'auteur à étudier de plus près ce sujet et, il a fait les recherches dont il rend compte, avec la cérulignone. Il faut rechercher la cause de l'instabilité des matières colorantes en question dans le caractère quinonique de la cérulignone et dans le caractère quinone-imidique des couleurs de la lignone. Les acides les décolorent en formant des hydroquinones substituées et les dérivés leucos de ce groupe n'ont pas de tendance à régénérer la matière colorante par oxydation; les dérivés halogénés même des hydrocérulignones ne sont pas oxydables par les agents d'oxydation. Les produits de transformation des couleurs de la lignone étant pour la plupart résineux, c'est avec la cérulignone que les auteurs ont entrepris leurs recherches,

mais il ne faut pas oublier que la cérulignone elle-même étant plus stable, on a dû s'adresser à des réactions plus énergiques. En traitant la cérulignone en solution alcoolique par HCl en solution alcoolique également, on a obtenu une substance fusible à 129-130° qui est une *monochlorhydrocérulignone* $C^{16}H^{17}ClO^6$. Le chlore est si stable dans cette combinaison ainsi que dans les autres dérivés halogénés qu'on ne peut pas le remplacer de nouveau par de l'hydrogène sans les décomposer; en outre ces dérivés halogénés ne peuvent pas être transformés par oxydation en substances quinoniques. Avec l'acide bromhydrique, les auteurs ont obtenu un mélange de dérivés *monobromé* et *dibromé* de l'*hydrocérulignone*. L'acide acétique cristallisable réagit avec la cérulignone dans le même sens, mais les produits de la réaction n'ont pu être analysés; les auteurs reviendront plus tard sur l'action de H^2SO^4 . Les couleurs de la lignone réagissent encore beaucoup plus facilement soit avec les acides soit avec les réducteurs que la cérulignone elle-même. La plupart des dérivés leucos sont résineux; cependant celui du *bleu d'hexaméthyllignone* (dérivé de la Ψ -cumidine) cristallise en jolies aiguilles incolores. Le $FeCl^3$, ainsi que la solution de bichromate ajoutés avec précaution à la solution de ce dérivé régénèrent la couleur bleue.

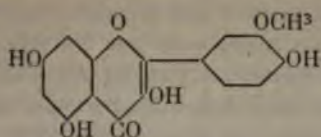
La sensibilité des matières colorantes de la lignone est encore plus grande que celle de la cérulignone parce que celles-là renferment à la place des deux groupes indifférents « méthoxy » de la cérulignone deux résidus d'amines aromatiques.

Les auteurs décrivent encore deux matières colorantes du même groupe qu'ils avaient préparées et analysées avant de reconnaître qu'elles n'étaient pas utilisables industriellement. Ce sont le *bleu de dinitrodiméthyllignone* préparé au moyen de la o.-nitro-p.-toluidine, de la cérulignone et de l'acide acétique cristallisable, puis le *bleu de méthylène-lignone* obtenu au moyen de la cérulignone et du di-p.-diamidodiphénylméthane et qui correspond à la formule : $C^{14}H^{12}O^4 \left(\begin{smallmatrix} Az.C^6H^4 \\ Az.C^6H^4 \end{smallmatrix} > CH^3 \right)$.

F. REVERDIN.

Matières colorantes de l'asbarg du delphinium zaili; Arthur George PERKIN et Julius Alfred PILGRIM (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 267; 1908). — L'*asbarg* consiste dans les fleurs et les boutons secs du *delphinium zaili* (*renonculacées*). Les auteurs en ont extrait de l'iso-rhamnéine, déjà isolée des pétales du *Cheiranthus cheiri*. Pour fixer la constitution de l'isorhamnéine, ils ont oxydé, par l'air, ce composé en liq. alcaline. Il se forme, dans ces condi-

tions, de l'acide la vanillique et de la phloroglucine, d'où, pour l'isorhamnétine, constitution :



Son pouvoir colorant, en présence des différents mordants, est intermédiaire entre ceux de la quercétine et de la rhamnazine.

Outre cette matière, ils ont isolé une subst. plus soluble, identique à la quercétine ou très voisine de celle-ci. A. VALEUR.

Composés volatils extraits du goupia tomentosa; Wyndham R. DUNSTAN et T. A. HENRY (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 226; 4.98). — Le *goupia tomentosa* de la Guyane anglaise fournit un bois employé pour la construction. Les copeaux de ce bois, distillés avec la vapeur d'eau, donnent une liq. auquel l'éther enlève de l'acide laurique $C^{13}H^{24}O^2$.

Le résidu de ce traitement, alcalinisé fortement, puis évaporé à sec et acidulé, fournit une huile d'où les auteurs ont pu extraire de l'acide isovalérique, de l'acide caproïque normal et de l'acide succinique. A. VALEUR.

L'assimilation du fer; E. HÆUSERMANN (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 23, p. 555). — *L'assimilation du fer.* — Bunge a montré que les nouveau-nés des mammifères apportent avec eux une provision de fer, accumulée dans certains organes, et qui leur permet de faire face aux besoins de l'hématopoïèse, en dépit de l'extrême pauvreté du lait en fer (*Voy. Rev. gén. des sciences*, 15 avril 1892). Les essais ont consisté à prolonger chez de jeunes rats l'alimentation au lait (additionné de riz, également très pauvre en fer) au delà de la période normale de la lactation, des animaux témoins recevant, les uns la même ration additionnée de perchlorure de fer ou d'hémoglobine, les autres des aliments naturels : fruits, légumes, viande, jaune d'œuf. Au bout d'un mois, quand les animaux avaient en général doublé leur poids, on les sacrifiait et on dosait le fer et l'hémoglobine contenus dans tout le corps (moins le tube digestif et la peau). Le résultat a été que les animaux qui avaient reçu en plus le sel de fer contenaient plus de fer, mais pas plus d'hémoglobine que ceux qui n'avaient reçu que du riz au lait. Le fer ingéré a donc été accumulé dans les organes, mais n'a pas servi à

la formation d'hémoglobine. Quant aux rats qui avaient reçu l'hémoglobine, ils ont fourni plus d'hémoglobine que les précedents, mais moins que ceux qui n'avaient consommé que des aliments naturels. Les expériences sur les lapins et les chiens ont fourni des résultats analogues. Les lapins nourris au lait et au sang avec addition de fer, étaient en aussi mauvais état et ne contenaient pas plus d'hémoglobine que ceux qui n'avaient reçu que la même pâtée, sans addition de fer. Pour les chiens, le résultat a été un peu différent (voy. le mém. orig.). — *Les suites de l'alimentation lactée exclusive prolongée pendant longtemps.* Trois jeunes chats nourris au lait, pendant un mois encore après la fin de la période normale de lactation, ont présenté tous les signes extérieurs d'une anémie intense. Le sang contenait de 2,2 à 5,9 millions de globules contre 8,1 et 9,7 chez des chats normaux. Un animal qui avait reçu avec le lait 0^{rr},01 de fer avait 5,3 millions de globules. Au bout de deux autres mois, les animaux étaient amaigris, cachectisés; celui qui avait reçu le lait au fer était aussi malade que les autres. L'auteur conclut que les ferrugineux ne sauraient remplacer le fer des aliments naturels. Le travail se termine par une série de dosages de fer dans des aliments naturels, végétaux et animaux (voy. le mém. orig.) et d'où l'auteur conclut que le lait, le riz et les graines de céréales (débarrassées du son) sont, parmi les aliments, les plus pauvres en fer.

E. LAMBLING.

Sur la transformation des matières albuminoïdes dans la plante vivante; E. SCHULZE (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 18).

— L'auteur résume d'abord les résultats obtenus par lui et par ses élèves touchant l'origine albuminoïde d'un grand nombre de matériaux azotés extraits des plantes (glutamine, arginine, allantoïne, guanidine, etc.). — Il expose ensuite longuement les méthodes de séparation des principes immédiats étudiés et les méthodes de dosage, lesquelles ne se prêtent point à un résumé utile. — I. En ce qui concerne d'abord les *plantules*, l'auteur n'a constaté, pour ce qui regarde les matières extractives azotées, aucune différence essentielle entre les plantules développées à la lumière et les plantules étiolées. C'est l'*asparagine* qui l'emporte en masse, surtout chez les légumineuses. La plantule desséchée de *lupinus luteus* fournit jusqu'à 28 0/0 de son poids en asparagine. On en trouve aussi chez les graminées (*triticum vulgare*, *zea maïs*, etc.) et, en outre, chez *papaver somniferum*, *tropeolum majus*, *pinus sylvestris*, etc. La *glutamine* domine, au contraire, chez certaines cucurbitacées, euphorbiacées, composées, crucifères, caryophyllées, chenopodiacées,

abiétinées. Le rendement en glutamine a été d'environ 2,5 0/0 du poids de la plantule sèche. Seuls, *abies pectinata* et *pinus excelsa* n'ont fourni ni asparagine, ni glutamine, mais de l'arginine. Chez d'autres plantules (*lupinus luteus*, *cucurbita pepo*, *ricinus communis*), l'arginine accompagne la glutamine et l'asparagine. On a isolé, en outre, de la tyrosine, de la phénylalanine, de la leucine et de l'acide amido-valérianique des plantules normales ou étiolées de *lupinus luteus*, *vicia sativa*, etc., environ 1 0/0 de la plantule sèche, en tout. Toutes ces plantules ont fourni, en outre, de petites quantités de bases nucléiniques et de guanidine qui, sans doute, proviennent respectivement de la nucléine et de l'albumine, tandis que la même origine ne peut pas être attribuée avec sécurité à la choline et à la bétaine, puisque celles-ci se trouvent déjà dans la graine avant la germination. L'auteur discute ensuite l'ordre d'apparition et les transformations successives de ces matières azotées. — II. En ce qui concerne les plantes qui ont dépassé la période de germination, on voit l'asparagine s'accumuler dans les jeunes pousses des plantes ligneuses (*platanus orientalis*, *fagus sylvatica*, etc.), lorsqu'on cultive dans l'eau un rameau détaché. On assiste de même à une destruction d'albumine avec production d'asparagine, et souvent de glutamine, quand on transporte dans l'obscurité des plantes vigoureuses (par ex. *trifolium prat.*). — III. Dans les racines et les tubercules s'accumulent les mêmes matériaux azotés que dans les plantules. Les uns (leucine, tyrosine, arginine) sont des produits de la décomposition des albuminoïdes; les autres (glutamine, asparagine) sont des produits de synthèse élaborés par les racines aux dépens des matériaux minéraux fournis par le sol. En partant de ces amides, les racines produisent des matières albuminoïdes. — IV. On peut saisir une relation entre les hydrates de carbone et les transformations et la production des matières albuminoïdes, en ce sens que, dans les plantules maintenues à l'obscurité, on voit disparaître d'autant moins d'albumine que la réserve d'hydrates de carbone des tissus était plus grande, ce qui est en accord avec l'hypothèse de Hansteen et Kinoshita, qui admettent que les matériaux azotés de la décomposition des albumines peuvent régénérer des matières protéiques par union avec des produits non azotés. — Pour un très grand nombre d'autres données (tableaux d'analyse, etc.), nous devons renvoyer le lecteur au mémoire original.

E. LAMBLING.

Sur l'acétone en tant que produit des échanges nutritifs; H.-C. GEELMUYDEN (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 23, p. 431). — On consi-

dère en général, l'acétone urinaire comme un produit de la désassimilation de l'albumine fournie par les tissus de l'organisme lui-même. L'auteur combat cette théorie. Il montre d'abord que l'acétone injectée sous la peau à des chiens et des lapins, ou introduite dans l'estomac, est éliminée pendant les jours suivants, en plus petite quantité par l'urine, en plus grande proportion avec les produits de la respiration que l'auteur a recueillis et analysés à l'aide d'un appareil de Pettenkofer. Une partie de l'acétone introduite ne se retrouve plus et est donc détruite par l'organisme. Des doses de 10 à 20 milligr. d'acétone donnent déjà une acétonurie appréciable. L'auteur conclut de ses essais que l'acétonurie tient non pas à une diminution du pouvoir oxydant de l'organisme vis-à-vis de l'acétone, mais à une production exagérée de ce corps. — L'acétonurie est surtout considérable chez l'homme à l'état d'inanition ou nourri avec rations très riches en graisse. Au contraire, une alimentation riche en hydrates de carbone fait disparaître rapidement l'acétonurie produite par l'ingestion de fortes rations de graisse.

E. LAMBLING.

Sur la recherche de l'acide carbamique ; P. NOLF (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 23, p. 505). — L'auteur montre qu'une solution aqueuse de carbonate neutre d'ammonium contient nécessairement du carbamate, aussitôt après la formation du carbonate, que ce dernier preme d'ailleurs naissance par double décomposition entre un autre carbonate et un sel ammonique ou par neutralisation du bicarbonate. Dans tout liquide contenant du bicarbonate d'ammonium ou un mélange de sels aminoniques et d'autres bicarbonates, la méthode de recherche de Drechsel doit fournir du carbamate. Enfin, une solution de sel ammoniac traitée par un courant d'acide carbonique, puis par l'eau de chaux, donne la réaction du carbamate. Ces réactions remettent en question tout ce que l'on sait sur la production de l'acide carbamique dans l'organisme. — L'acide carbamique peut être caractérisé dans ses solutions pures, non seulement par son produit de décomposition, le carbonate de calcium, mais plus simplement par la forme cristalline de son sel de calcium, précipité par l'alcool à 0° et examiné au microscope. L'auteur montre enfin qu'il n'existe aucune méthode de dosage de l'acide carbamique, que la présence même de l'acide carbamique dans les liquides physiologiques n'est pas démontrée et que seul l'acide carbamique existant à l'état de carbamate de calcium peut être caractérisé avec certitude par précipitation directe au moyen de l'alcool froid.

E. LAMBLING.

Sur les acides alcaptoniques; HUPPERT (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 23, p. 412). — Dans tous les cas d'alcaptonurie décrits récemment, la présence constante d'acide *homo-gentisique* a été constatée. Seul Kirk a trouvé un autre acide, l'*acide uroleucinique*. En étudiant un reste de l'acide alcaptonique brut que Kirk a eu entre les mains, l'auteur a pu en extraire de l'acide *homo-gentisique*. Le cas de Kirk n'est donc pas une exception. — L'auteur a envisagé précédemment l'acide uroleucinique comme un *acide trioxyphénylpropionique* $C^6H^2(OH)^3.C^2H^4.CO^2H$, mais cet acide et l'acide *homo-gentisique* donnent avec le réactif de Millon des réactions identiques, différentes de celle que donne l'acide gallique. Cette ressemblance des deux acides a conduit l'auteur à envisager l'acide uroleucinique comme de l'acide dioxyphtalacétique, tandis que l'acide *homo-gentisique* serait, comme on sait, de l'acide dioxyphtalacétique (Volkow et Baumann, *Zeit. physiol. Ch.*, t. 15, p. 228). Et de fait, en méthylant les deux acides, puis oxydant par le permanganate de potasse, il a obtenu de part et d'autre un corps fondant à 116°.

E. LAMBLING.

Une simplification de la méthode de Hopkins pour le dosage de l'acide urique; O. FOLIN (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 224). — Cette méthode consiste à précipiter l'acide urique en saturant l'urine de sel ammoniac, à dissoudre l'acide obtenu dans de l'acide sulfurique étendu et chaud et à le titrer à l'aide du permanganate de potassium. L'auteur a trouvé que le facteur habituellement adopté (1 cc. de la sol. de MnO^4K normale au 20° = 3,75 milligr. d'ac. urique) est exact dans les conditions de l'opération, et que la méthode de Hopkins donne des résultats identiques à ceux de la méthode à l'argent de Salkowski, à condition que l'on rajoute au résultat 1 mgr. d'ac. urique pour 100 cc. d'eau de lavage du ppté. La xanthine et l'hypoxanthine sont sans action, mais la guanine réduit le caméléon. On peut remplacer le sel ammoniac par l'acétate et le carbonate d'ammonium et il suffit de 5 gr. de ces sels pour ppter l'ac. urique de 50 cc. d'urine (Voy. aussi Cazé, *Thèse de Pharmacie*, Lille, 1895).

E. LAMBLING.

Sur la détermination des bases xanthiques dans l'urine; R. ARNSTEIN (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 23, p. 417). — Le dosage indirect des bases xanthiques dans l'urine se fait en déterminant l'azote des corps alloxuriques (acide urique + corps xanthiques) et en retranchant l'azote de l'acide urique dosé d'après Salkowski-Ludwig. Le dosage de l'azote alloxurique peut se faire d'après Camerer en

traitant d'abord l'urine par la mixture magnésienne, puis précipitant les corps alloxuriques dans le filtrat à l'aide du nitrate d'argent ammoniacal et dosant d'après Kjeldahl l'azote du précipité. On peut aussi, d'après le procédé de Camerer modifié par Huppert, précipiter les corps alloxuriques en même temps que le phosphate ammoniaco-magnésien, redissoudre dans le bisulfite le précipité lavé, précipiter à l'aide de l'oxyde cuivreux, et enfin doser l'azote dans ce précipité. L'auteur montre (sous la direction de Huppert) que le précipité cuivrique fournit en général, un peu plus d'azote (2,5 0/0) que le précipité argentique. Cette différence ne provient pas du sulfocyanate urinaire, qui est sans influence, mais principalement des traces d'albumine « normale » de l'urine, lesquelles, dans le procédé de Camerer, sont en majeure partie entraînées avec le précipité du phosphate ammoniaco-magnésien. L'auteur montre, en outre, que ce précipité n'entraîne de quantités sensibles d'acide urique qu'au bout de plusieurs heures. La méthode de Camerer est donc préférable. L'auteur décrit cette méthode avec les modifications de détail proposées par lui. E. LAMBLING.

Corps xanthiques obtenus en partant de l'acide urique; E. SUNDWICK (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 23, p. 476). — On ajoute peu à peu à 40 gr. d'acide urique mêlés d'un peu d'eau, 80 gr. de NaOH en sol. aq., puis environ 1 litre d'eau et 100^{cc} de chloroforme. On chauffe au B.-M. pendant 36 heures, puis on acidifie la liqueur par HCl et on filtre. Dans le filtrat, on précipite les bases xanthiques par le nitrate d'argent ammoniacal. L'auteur a isolé ainsi deux bases présentant beaucoup de ressemblance avec la xanthine et l'hypoxanthine. E. LAMBLING.

Sur l'acide cynurénique; P. SOLOMIN (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 23, p. 497). — Mettant à profit le procédé si commode donné par Cappaldi pour le dosage de l'acide cynurénique (Cappaldi; *Bull. Soc. chim.*, t. 18, p. 1241), l'auteur a dosé dans l'urine d'un chien, en état d'équilibre azoté, l'acide urique, d'après Salkowski-Ludwig, l'acide cynurénique et l'azote total. Dans une période de 9 jours, l'animal a excrété en moyenne 14^{sr},92 d'azote total, 0^{sr},309 d'acide cynurénique et 0,1051 d'acide urique. Pour 433 gr. d'azote total il n'est venu que 1 gr. d'azote urique; mais pour 1 kgr. de poids vif cela fait 0^{sr},01 d'acide urique, soit donc autant que chez l'homme. Aucune suppléance entre l'acide urique et l'acide cynurénique n'a pu être constatée. — L'acide cynurénique, qui est un acide oxyquinoléine-carbonique, n'est pas augmenté par

ingestion de dérivés de la quinoléine, ni par celle de tyrosine. Injecté sous la peau chez l'homme, le lapin et le chien, cet acide passe en partie inaltéré par les urines. Introduit par l'estomac, il est totalement détruit chez l'homme et en majeure partie chez le lapin et le chien.

E. LAMBLING.

Sur l'isocréatinine, une nouvelle base azotée de la chair de poisson; J. E. THESEN (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 1). — La nouvelle base a été extraite de la chair fraîche de la morue ordinaire (*codus morrhua*) ou d'une poudre de morue sèche, dite farine de poisson du professeur Waage. Cette poudre est épuisée par dix fois son poids d'eau à 40°, et les liquides, débarrassés de l'albumine par coagulation, puis concentrés jusqu'à 1,5 lit. pour 1 kg de farine, sont précipités par un égal volume d'alcool. On filtre, on concentre et on épuise la masse sirupeuse obtenue par de l'alcool chaud. Par concentration, la solution alcoolique abandonne l'isocréatinine en fines paillettes jaunes. 1 kg. de morue fraîche a fourni par le même procédé 1 gr. d'isocréatinine.

L'isocréatinine $C^4H^7Az^3O$ cristallise de l'alcool concentré bouillant en petites aiguilles presque microscopiques, de l'alcool à 50 0/0 en belles paillettes jaunes, brillantes, de l'eau bouillante en paillettes un peu plus grandes. Elle est inactive; elle se dissout dans 1,3 p. d'eau bouillante, dans 82,8 p. d'alcool bouillant, dans 316 p. d'alcool froid; elle est à peu près insoluble dans l'éther, l'acétone, le chloroforme, l'éther de pétrole, le benzène. Le *chlorhydrate* $C^4H^7Az^3O.HCl$ est en aiguilles solubles dans l'alcool, le *sulfate* $C^4H^7Az^3O.S^2O^4H^2$ en paillettes assemblées en étoiles, l'*oxalate acide* $C^4H^7Az^3O.C^2O^4H^2$, en longues et fines aiguilles, diff. sol. dans l'alcool. — *Combinaisons avec les sels*: $C^4H^7Az^3O.CdCl^2$, fines aiguilles; $C^4H^7Az^3O.ZnCl^2$, aiguilles diff. sol. dans l'eau et l'alcool; $(C^4H^7Az^3O).HCl.PCl^3$ diff. sol. dans l'alcool fort, assez sol. dans l'alcool étendu et bouillant. Par contact prolongé avec un lait de chaux, l'isocréatinine se transforme en un corps cristallisé qui paraît être de la créatinine. L'isocréatinine se distingue surtout de la créatinine par sa couleur jaune, par sa plus grande solubilité dans l'eau, par la solubilité de son picrate dans l'eau (pour les autres réactions, voy. le mém. orig.).

E. LAMBLING.

Sur la richesse du sang en hémoglobine aux grandes altitudes; P. GIACOSA (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 23, p. 326). — Les dosages d'hémoglobine ont été effectués à l'aide d'un colorimètre spécial (voy. le mém. orig.). Les prises de sang ont eu lieu, tant chez

l'homme que chez des animaux (chiens, poules), à Turin et à des altitudes variables (Lavez, 2,445 m., mont Rosa, 4,632 m., etc.).

L'auteur conclut que le séjour prolongé à des altitudes égales ou supérieures à celles du Pic du Midi (2,800 m.) produit une augmentation sensible du taux de l'hémoglobine du sang, mais qu'à des altitudes inférieures ou à la suite de séjours de courte durée à des altitudes plus élevées, cette influence n'est pas nette. Les variations sont alors faibles, différentes selon les espèces, mais cependant avec une tendance à la hausse chez l'homme (Voy. le travail de Weiss, *Bull. Soc. Ch.*, t. 18, p. 941). E. LAMBLING.

Contribution à l'étude du phosphore dans le lait de femme et le lait de vache ; J. STOKLASA (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 23, p. 343).

— Siegfried a montré que la presque totalité du phosphore contenu dans le lait de femme est du phosphore organique, représenté par la nucléone et la caséine (*Bull. Soc. chim.*, t. 18, p. 943). L'auteur va plus loin et démontre que la totalité du phosphore du lait de femme se présente sous la forme organique. Ce lait contient, en effet, beaucoup plus de lécithine qu'on ne l'admet généralement, soit pour un litre de 1^{er},70 à 1^{er},86 avec 0^{er},153 de P²O⁵ (tandis que le lait de vache n'en contient que de 0^{er},90 à 1^{er},13, avec 0^{er},091 de P²O⁵).

Comme un litre de lait de femme contient en moyenne 0^{er},44 de P²O⁵ (tandis que le lait de vache en renferme 1,81 0/00), il suit de là que le phosphore de la nucléone et de la caséine, ajouté à celui de la lécithine, suffirait pour couvrir la totalité du phosphore de ce lait. — Le phosphore de la lécithine représente dans le lait de femme 35 0/0, dans le lait de vache 5 0/0 du phosphore total. différence qui est du même ordre que celle que Siegfried a établie pour le phosphore de la nucléone. E. LAMBLING.

Sur la stercorine ; Austin FLINT (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 23, p. 363). — A propos de la publication d'un travail de MM. Bondzynski et Humnicki sur un nouveau principe des excréments humains, la *coprostérine* (*Bull. Soc. chim.*, t. 18, p. 729), l'auteur montre, par la comparaison des données analytiques et des réactions qualitatives que ce corps est identique avec la *stercorine* décrite par lui en 1862 (*Am. Journ. of med. Sciences*, 1862) et qui prend naissance dans l'intestin aux dépens de la cholestérine. Il demande donc que le nom de *stercorine* soit maintenu à ce corps.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude du liquide cérébro-spinal; E. NAFRATKI (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 23, p. 532). — Après un historique étendu de la question, l'auteur rapporte les résultats de l'analyse du liquide cérébro-spinal du veau, du cheval et de l'homme.

E. LAMBLING.

Nouvelles observations sur la sédimentation spontanée du sang; E. BIERNACKI (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 23, p. 368). — Le dépôt des globules rouges s'opère beaucoup plus vite dans le sang oxalaté (avec de l'oxalate en poudre) et non défibriné que dans le sang défibriné (Biernacki, *Ibid.*, t. 19, 2^e fasc.). On constate en outre, sur beaucoup d'espèces sanguines, que la rapidité du phénomène est souvent indépendante de la densité du plasma. Enfin, les globules déposés sont beaucoup plus petits que ceux du sang primitif et ne se rassemblent plus en piles de monnaies. Remis en contact avec leur sérum ou leur plasma, ces globules reprennent leur diamètre normal et présentent de nouveau le phénomène des piles de monnaie. Tous ces faits indiquent que la sédimentation n'est pas un phénomène purement mécanique et notamment que les globules perdent du plasma pendant qu'ils se déposent. L'auteur a constaté que, dans le sang humain oxalaté, la sédimentation est achevée au bout d'une heure, tandis que, pour le sang défibriné, elle est à peine commencée à ce moment. Dans les sangs fortement hydrémiques avec peu de globules, elle est beaucoup plus rapide que dans les cas avec hyperglobulie, où elle se fait, au contraire, plus lentement qu'à l'état normal. Elle est plus rapide entre 31 et 44° qu'entre 16 et 19°. Au voisinage de 0°, elle varie dans le même sens que la richesse en fibrinogène. Dans le sang normal, le volume du sédiment est d'environ 52-56 0/0. E. LAMBLING.

Sur les substances éliminées par l'urine après injection de tannin et d'acide gallique; E. HARNACK (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 68). — Après ingestion de ces deux substances, certains auteurs ont trouvé dans l'urine : du tannin, d'autres du pyrogallol, d'autres ni tannin, ni pyrogallol, et d'autres, enfin, de l'acide gallique dans quelques cas. L'auteur a donc d'abord cherché une méthode de séparation de ces trois substances. On peut séparer le tannin du pyrogallol et de l'acide gallique en profitant de son insolubilité dans l'éther. Le tannin peut aussi être séparé de l'acide gallique en précipitant le premier par le sel marin introduit à saturation. La précipitation d'une solution d'albumine exempte de globuline, ou d'une solution de gélatine, est aussi très caractéristique pour le

tannin. L'acide gallique peut être séparé du pyrogallol à l'aide du benzène bouillant qui ne dissout que le pyrogallol. — Après ingestion de 2 à 10 gr. de tannin ou d'acide gallique chez l'homme ou le chien, l'auteur n'a jamais trouvé d'acide gallique, mais souvent une trace de pyrogallol, lorsque la recherche se faisait en concentrant l'urine acidifiée, puis l'épuisant avec l'éther. Lorsqu'au contraire, on précipitait l'urine par le sous-acétate de plomb, en décomposant par H^*S le précipité mis en suspension dans l'eau, puis épuisant le filtrat par l'éther, on trouvait d'une manière constante un peu d'acide gallique et jamais une trace de pyrogallol. L'évaporation de l'urine acide transforme donc l'acide gallique en pyrogallol. — Après ingestion de tannin ou d'acide gallique à petites doses (thérapeutiques), il ne passe dans l'urine que des traces d'acide gallique. La majeure partie de l'acide gallique ingéré ou formé aux dépens du tannin s'élimine par les fèces. Dans une deuxième série d'expériences, l'auteur a constaté, chez l'homme et chez le chien, qu'après l'ingestion de petites quantités de tannin libre, l'urine ne contient que des traces douteuses de ce corps. Ce n'est qu'après ingestion de solutions alcalines récentes de tannin, que ce corps peut être retrouvé sûrement dans l'urine.

E. LAMBLING.

La substance organique fondamentale des écailles de poisson considérée au point de vue chimique ; C. Th. MÖRNER (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 125). — L'analyse a porté sur les écailles de *Abramis brama*, *Aspueis rapax*, *Carassius vulgaris*, *Clupea harengus*, *Coregonus lavaretus*, etc. Les écailles ont été épuisées à basse température par de l'acide chlorhydrique à 0.5 0 0, de la potasse à 0.05 0 0, de l'acide acétique à 0.01 0 0 et de l'eau distillée. La masse, qui ne contient plus que 0.10 de cendres et de substance sèche, est mise à digérer pendant plusieurs jours à 40° avec de l'acide chlorhydrique à 0.1 0 0 qui dissout tout le collagène à l'état de gélatine. La partie insoluble, qui a conservé la forme et la structure fibrillaire des écailles, est constituée par une matière protéique nouvelle, l'*ichthyépidine*, qui contient en moyenne 15.380 0 d'azote et 1.09 0 0 de soufre. Elle est insoluble dans l'eau bouillante, même après ébullition prolongée, soluble à chaud dans les acides et alcalis étendus, soluble aussi dans la trypsine et la pepsine. Elle donne la réaction de Millon avec une grande netteté, celles de la xanthoprotéine et du biuret, et noircit à chaud les solutions alcalines d'oxyde de plomb. La réaction d'Adamkiewicz, celle de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant sont négatives. Par

ébullition avec les acides étendus, on n'obtient pas de substance réductrice. La nouvelle matière albuminoïde se rapproche de l'élastine. Quant à la gélatine, elle ne diffère en rien de la gélatine ordinaire. De tous les poissons examinés, seul le *Lepidosteus osseus* n'a point fourni d'ichtylépine.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude du dédoublement de la caséine par l'acide chlorhydrique; Th. PANZER (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 138). — R. Cohn a rapporté que la caséine, traitée pendant cinq heures par de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, ne fournit que très peu d'acide glutamique, tandis que Hlasewitz, Habermann et Horbaczewski en ont obtenu beaucoup par une ébullition de plusieurs jours avec de l'acide chlorhydrique à 20 0/0. L'auteur, en se plaçant dans les conditions choisies par Cohn, a obtenu avec 750 gr. de caséine 230 gr. d'acide glutamique brut.

E. LAMBLING.

Sur la substance analogue à la pyrocatechine contenue dans les capsules surrénales; O. v. FURTH (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 142). — L'auteur fait un historique étendu de la question posée d'abord par Vulpian en 1856. Il montre ensuite que les réactions de la substance en question ne sont pas identiques à celles de la pyrocatechine et que ce corps ne fournit pas de pyrocatechine par ébullition avec les acides ou fusion avec la potasse. Un essai de séparation a donné, avec 200 gr. de tissu capsulaire, 0,4 d'une substance azotée qu'on n'a pu considérer comme pure et dont l'auteur décrit longuement les réactions. Des essais de réduction de la substance n'ont pas donné de résultats nets.

E. LAMBLING.

Recherches sur les matières protéiques. — I. Sur l'ovalbumine iodée; Fr. HOFMEISTER (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 159). — Les essais de Blum et Lépine ont montré que l'iode peut contracter, avec l'albumine, des combinaisons stables (Blum, *Munch. Med. Woch.*, 1896, n° 453. — Lépine, *J. de Ph. et Ch.* (6), t. 5, p. 501, 1897). L'auteur s'est servi de son ovalbumine cristallisée (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 14, p. 165, et t. 16, p. 187) sur la préparation de laquelle il donne quelques détails complémentaires. Vingt grammes d'albumine pure, dissous dans 400 cc. d'eau, sont traités par 10 gr. d'iodure de potassium, 5 gr. d'iodate de pot. et 4 cc. d'ac. sulfurique concentré, puis on chauffe au B.-M. pendant 4 heures. Le ppté obtenu est dissous dans l'ammoniaque, puis

reprécipité par l'acide acétique. Après quatre précipitations, on lave à l'alcool, on épuise par l'éther et on sèche.

L'iodalbumine sèche est une poudre en grumeaux d'un brun clair, non hygroscopique, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis, d'où les acides la précipitent en une masse gélatineuse soluble dans un excès de réactif. Elle donne les réactions de la xanthoprotéine, du biuret, la réaction de Molisch avec l' α -naphthol (réaction du glucose); elle donne les réactions de précipitation alcaloïdique des mat. alb. et est aussi précipitée par le ferrocyanure acétique. Les réactions de Millon, d'Adamkiewicz, la réaction du soufre avec les solutions alcalines de PbO sont négatives. Le produit contient en moyenne : C, 47.83; H, 6.57; I, 8.93; Az, 14.25; S, 1.26; O, 20.96; cendres, 0.18 0/0.

L'analyse indique qu'il y a eu fixation de 2 at. d'iode pour 1 at. de soufre. Comme la réaction de Millon est supprimée, on peut admettre que la fixation de l'iode a porté sur l'hydroxyle phénolique du groupe tyrosine. L'auteur montre que l'attaque par le noyau aromatique est démontrée encore par la suppression de la réaction d'Adamkiewicz. Comme la molécule ne contient plus de soufre noirissant le plomb en milieu alcalin, on peut conclure, non pas qu'il y a eu départ de soufre, mais qu'un groupe mercaplan a été transformé par l'acide iodique en un groupement sulfonique. La comparaison de la composition de l'albumine crist. primitive avec celle de l'albumine iodée montre en outre qu'il y a eu départ d'un groupement riche en carbone, mais non azoté. Mais la molécule contient encore un groupement hydrocarboné, car par l'action des acides étendus on peut obtenir une osazone cristallisée. L'albumine primitive contient donc sans doute plusieurs groupements hydrocarbonés, puisque déjà pendant la préparation du produit, il se sépare des hydrates de carbone. Avec 1 gramme d'albumine primitive, l'auteur a pu obtenir dans un essai 0^{gr},14 d'osazone bien cristallisée. Il attribue finalement à l'albumine primitive la formule $C^{239}H^{386}Az^{58}S^2O^{78}$ et à l'iodalbumine la formule $C^{227}H^{370}I^4Az^{58}S^2O^{75}$. — L'auteur a fait aussi quelques expériences sur les destinées de l'iodalbumine dans l'organisme. Le corps n'est pas toxique.

E. LAMBLING.

Recherches sur les matières protéiques; un nouveau procédé de séparation des albumoses et des peptones; E. P. PICK (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 246). — Lorsqu'on traite la dissolution aq. d'un mélange de matières protéiques par des quantités croissantes de sulfate d'ammoniaque, il arrive un moment où le liquide

se trouble; c'est la limite inférieure de précipitation d'une première fraction. Si l'on continue l'addition du sel, la précipitation de cette fraction continue et s'achève, et le filtrat, additionné de sel, finit par rester limpide (limite supérieure de précipitation de la première fraction). Si l'on continue à ajouter du sel, le liquide reste d'abord limpide (intervalle entre les limites de précipitation), puis pour des doses croissantes, il recommence à se troubler (limite inférieure de précipitation de la 2^e fraction), et ainsi de suite. L'auteur a appliqué cette méthode, due à Hofmeister, à l'étude de solutions à 5, 10, 15 et 20 0/0 de peptone de Witte. Il a isolé ainsi, par saturation de sulfate d'ammoniaque à moitié, une fraction I, composée d'albumoses primaires, et dont la dialyse a séparé de la proto et de l'hétéro-albumose; par saturation aux $\frac{2}{3}$, une fraction II; par saturation complète, une fraction III en milieu neutre, et une fraction IV en milieu acide. Ces trois fractions sont des deutéro-albumoses. Le filtrat de la fraction IV a donné par une dissolution d'iode (1 p.) dans IK (2 p.), avec du sulfate d'ammonium à saturation, un précipité en partie sol. dans l'alcool à 96 0/0 et en partie insol. Ces diverses fractions se comportent différemment vis-à-vis des réactifs. E. LAMBLING.

Sur les produits de dédoublement des matières protéiques des semences de conifères; E. SCHULZE (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 276). — L'auteur a montré que l'arginine est particulièrement abondante parmi les matières azotées contenues dans les plantules d'*Abies pectinata* et de *Picea exelsa* (*Bull. Soc. chim.*, t. 18, p. 687). On obtient de grandes quantités de la même base quand on décompose par $\text{HCl} + \text{SnCl}_2$ les matières albuminoïdes extraites des semences des mêmes espèces. La matière protéique de *Picea* à 17,1 0/0 d'Az a donné 29 0/0 de son azote sous la forme de bases azotées, avec plus des $\frac{2}{3}$ revenant à l'arginine. Celle de *Abies*, à 12,3 0/0 d'Az, a donné 27,3 0/0 de son azote sous la forme de bases, avec les $\frac{2}{3}$ environ provenant de l'arginine.

E. LAMBLING.

Contribution à la chimie des spermatozoïdes; A. MATHEWS (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 23, p. 399). — Miescher a montré que les spermatozoïdes du saumon, et même plus spécialement les têtes de ces éléments, sont presque entièrement constitués par du nucléinate de protamine, tandis que la composition des spermatozoïdes d'autres espèces est plus compliquée. Plus tard, Kossel a trouvé une protamine, la *sturine* dans le sperme de l'esturgeon, et l'au-

teur vint ajouter à cette série l'arbacine du sperme de l'oursin (*arbacia*), récolté dans le golfe de Naples (Miescher, *Arch. exp. Path.*, t. 37, p. 100; Kossel, *Zeit. phys. ch.*, t. 22, p. 176). — Cette arabacine, pour la préparation de laquelle nous renvoyons au mémoire original, est analogue à l'histone, mais n'est pas précipitée par l'ammoniaque comme cette dernière. Son sulfate contient 15,91 0/0 d'azote. L'auteur a isolé, en outre, un acide nucléinique 9,64 0/0 de phosphore et 15,24 0/0 et qui est probablement combiné à l'arbacine. — L'auteur a analysé, en outre le sperme de hareng. Les têtes des spermatozoïdes donnent nettement la réaction du biuret, mais ne contiennent pas de soufre et ne sont pas colorées par le réactif de Millon. Elles ne paraissent donc pas contenir de matière albuminoïde, résultat très intéressant, puisque c'est dans cette partie de l'élément figuré que les histologistes placent les propriétés spéciales des spermatozoïdes. Elles ont sensiblement la composition d'un acide nucléinique ($C^{40}H^{54}Az^{14}P^{19}$) combiné à une base spéciale déjà étudiée par Kossel, la *clupeïne*, $C^{30}H^{57}Az^{17}O^6$ (Kossel, *Sitzungsber. d. Ges. z. Berl. d. ges. Naturw.* Marburg, juillet 1897). — Le sperme du taureau et celui du ver rat ne contiennent pas de protamine.

E. LAMBLING.

Les matières minérales des organes du corps humain : W. v. MARACZEWSKI (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 23, p. 483). — L'auteur a déterminé le résidu sec, l'azote total, le chlore, le phosphore et le calcium contenus dans les tissus ou organes (poumons, cœur, rate, rein, foie, cerveau, sang) d'individus ayant succombé à des affections diverses.

E. LAMBLING.

Sur la composition chimique de la diastase, sur la détermination de son pouvoir (saccharifiant) à l'aide de l'amidon soluble et sur une arabane contenue dans les préparations de diastase : A. WROBLEWSKI (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 173). — Trois kilogr. de malt sont abandonnés pendant 24 heures avec 6 lit. d'alcool à 68° à la température ordinaire. On exprime et on traite la masse restante deux fois de suite, pendant 24 heures chaque fois, avec 6 litres d'alcool à 45°, et ces deux derniers extraits alcooliques sont additionnés d'alcool à 96° jusqu'à ce que le mélange obtenu soit à 70 0/0. Après 24 heures on redissout le précipité poisseux obtenu, dans 6 lit. d'alcool à 45° et on reprécipite par de l'alcool. Le ppté dissous dans l'eau, est reprécipité par le sulfate de magnésium introduit à saturation, puis purifié par dialyse dans un appareil spécial. Finalement la diastase est précipitée de sa solution

aqueuse par l'alcool, et desséchée sur l'ac. sulfurique. Rendement, 2^{er}, 82. Les divers échantillons ainsi préparés par l'auteur contenaient en moyenne 48 0/0 de carbone et 7 0/0 d'azote. Ils se comportaient vis-à-vis des réactifs comme des mélanges de matières albuminoïdes et corps dextrinoïdes.

Le pouvoir saccharifiant de ces produits fut étudié à l'aide de dissolutions d'amidon soluble obtenu en chauffant au B.-M., puis à feu nu de l'amidon avec de la potasse à 2 0/0, et précipitant l'amidon soluble par l'alcool. Les diastases obtenues provoquaient la formation de 48 à 65 p. de maltose pour 100 p. d'amidon sol. employé.

En traitant la solution de ces diastases par le réactif Brücke-Külz pour la préparation du glycogène (HCl et iodure double de mercure et de potassium), on ppte d'une part une matière albuminoïde analogue aux albumoses et qui possède le pouvoir saccharifiant, tandis que le filtrat contient d'autre part un hydrate de carbone que l'auteur a transformé par l'acide sulfurique étendu et chaud en arabinose et qu'il considère donc comme étant une araban.

E. LAMBLING.

Sur la nature chimique de l'amylase; Thomas B. OSBORNE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 254; 20.2.98). — Dans deux mémoires sur l'amylase (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2289 et *Zeit. phys. Ch.*, t. 24, p. 173), A. Wroblewski contredit des faits avancés par l'auteur (*Journ. Am. Chem. Soc.*, t. 17, p. 587 et t. 18, p. 536) qui considère l'action diastasique comme intimement liée à la présence d'une matière albuminoïde coagulable, la leucosine, qui existe dans le froment, le seigle et l'orge. L'auteur n'a cependant pas cru pouvoir conclure de ses travaux à l'identité entre l'amylase et cette albumine. Wroblewski attribue la propriété de saccharifier l'amidon à une protéose et considère comme impurs les produits obtenus par l'auteur et renfermant de fortes proportions d'albumine.

Si on juge de la pureté d'une amylase par son activité, on voit que le corps le plus actif de Wroblewski ne peut produire, au bout de 8 heures à 40°, que 65 fois son poids de maltose aux dépens de l'amidon soluble tandis que la substance la plus active obtenue par l'auteur produit plus de 2000 fois son poids de maltose, en 1 heure à 20°. Wroblewski admet d'ailleurs que lui-même n'a jamais pu obtenir de produit pur et actif. La principale raison qu'il donne pour admettre l'impureté des produits préparés par l'auteur, c'est qu'ils se coagulent à 50-60°; M. Osborne estime que la non-coagulation des amylases de son contradicteur est due à ce que ces

amylases ne renfermaient que des traces de substance active. Il conteste aussi la présence, admise par Wroblewski, de quantités sensibles d'arabane dans les préparations d'amylase qu'il a obtenues, vu qu'elles donnaient, entre autres, la réaction du biuret, qui est masquée, comme on le sait, par la présence d'hydrates de carbone.

Les analyses démontrent d'ailleurs que ces amylases étaient presque entièrement formées par de la matière albuminoïde ; leur facile précipitation par l'alcool relativement faible (à 60 0/0) exclut la présence de protéose, car c'est précisément sur la non-coagulation des protéoses par l'alcool qu'on se fonde pour isoler ces corps des autres matières protéiques.

Il n'est pas démontré que l'albumine renfermée dans les amylases de M. Osborne et l'amylase elle-même forment un seul et même corps ; mais il faut tenir compte de ce fait que l'amylase était d'autant plus active que les chiffres d'analyse se rapprochaient plus de la composition de l'albumine et d'autant moins active qu'ils s'en éloignaient davantage.

A. FERNBACH.

Fermentation alcoolique sans cellules de levure; E. SCHUNCK (*D. ch. G.*, t. 31, p. 309-310; 28.2.98). — A propos des publications de Buchner, l'auteur rappelle un travail qu'il fit paraître en 1853, sous le titre : *Action du ferment de la garance sur le sucre*. Il avait constaté que le ferment inorganique de la garance, dont l'action sur les glucosides est si particulière, est capable de provoquer dans une solution de sucre de canne une lente fermentation. Le gaz dégagé était un mélange de CO_2 et d'H en petite quantité; en même temps, la solution renfermait de l'alcool et de l'acide succinique, dont la présence constante a été depuis reconnue dans les fermentations déterminées par la levure.

D'ailleurs, la présence de ferments organisés n'était pas exclue par le mode opératoire.

H. COPAUX.

Sur la fermentation sans cellules de levure; E. BUCHNER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 568; 25.4.98). — Conférence faite à la Société chimique allemande, dans laquelle l'auteur résume tous les faits qu'il a découverts jusqu'ici et qui sont contenus dans les mémoires déjà analysés au *Bulletin*.

A. FERNBACH.

Sur une substance résineuse du jus de betteraves; E. O. von LIPPMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 674; 25.4.98). — La publication d'un mémoire de Andrlík et Votoček (*Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen*, t. 20, p. 248), relatif à une résine acide répondant à la

formule $C^{22}H^{36}O^2 + H^2O$, fusible à 300° , dextrogyre, a engagé l'auteur à faire connaître les résultats incomplets de ses recherches sur une substance très voisine, extraite également du jus de betteraves. A la fin de la campagne de 1880, en filtrant le jus des dernières betteraves sur du noir, on a obtenu une masse légère, blanche, insoluble dans l'eau et dans le jus sucré, combinaison calcique d'un corps organique. En mettant ce corps en suspension dans l'alcool et précipitant la chaux par l'acide sulfurique, on a obtenu une solution presque incolore, se prenant en masse par évaporation.

La masse solide résineuse obtenue fondait à 278° et se décomposait à une température plus élevée. Ce corps n'a pu être obtenu à l'état cristallisé, pas plus que sa combinaison calcique. Son pouvoir rotatoire était voisin de $+65^\circ$. Le seul produit net de son oxydation par AzO^3H a été l'acide isophthalique $C^8H^6O^4$. Par fusion avec la potasse, il a donné de l'acide protocatéchique $C^7H^6O^4$.

En laissant cette résine en contact avec de la baryte, on obtient une combinaison dont on peut isoler l'acide en la traitant par l'acide sulfurique en présence d'alcool. Ce sont des aiguilles jaunâtres, fusibles à 209° , très solubles dans l'alcool et l'eau chaude, colorables en vert par le chlorure ferrique, répondant à la formule $C^7H^6O^4$. Cet acide présente toutes les propriétés de l'acide catéchique, isolé pour la première fois par Hlasiwetz de l'acide catéannique. L'absence de matière première n'a pas permis à l'auteur d'établir les relations qui lient cet acide à la pyrocatéchine, à l'acide protocatéchique et à la vanilline, qu'on rencontre aussi parmi les produits de la fabrication du sucre.

La résine, dont quelques propriétés viennent d'être indiquées, réduite par la poudre de zinc dans un courant d'hydrogène, a fourni un mélange d'hydrocarbures, dont l'un a pu être purifié. Il répondait à la formule C^9H^{12} , bouillait à 158° , et présentait les propriétés du m.-méthyléthylbenzène, que Ciamician a également obtenu par réduction de la résine d'aldéhyde. Il est donc probable que la résine d'aldéhyde représentait une partie de la résine étudiée.

A. FERNBACH.

Simplification de l'analyse organique; M. DENNESTEDT (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 78; 16.2.98). — La méthode proposée par l'auteur, qui permet de doser simultanément C, H, Az, S, Cl, Br, I, donne toujours pour les halogènes des chiffres trop élevés. L'auteur montre que cette erreur provient de la formation de produits oxygénés de l'Az qui se fixent sur la spirale d'Ag sous forme de nitrate ou de nitrite d'Ag.

G. F. JAUBERT.

Sur la combustion des substances organiques par voie humide. J.-K. PHELPS (*Am. J. of. sc.*, t. 4; 11.97). — La matière organique est oxydée par MnO^4K ou $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ en présence de SO^4H^3 de concentration et température appropriées. Le CO^2 dégagé se rend dans une solution de $\text{BaO.H}^2\text{O}$ exactement titré au préalable par l'iode, suivant une méthode indiquée précédemment par l'auteur (*Am. J. of. sc.*, t. 2, p. 70). On peut déterminer la quantité d'oxygène employée dans cette oxydation en partant d'un poids connu de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ et titrant le sel restant. Pour cela on le fait bouillir avec HCl et recueille le Cl produit dans une solution titrée de As^3O^3 . Il est indispensable de ne pas laisser la température de SO^4H^2 et $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ s'élever au-dessus de 105° pour éviter un dégagement d'oxygène.

LE CHATELIER.

Analyse chimique de l'eau de Saint-Omobono; G. CARRARA (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 559-572; 8.1.98). — La source minérale de St-Omobono se trouve dans la vallée d'Imagna, à 23 kil. de Bergame — Les analyses suivantes ont été effectuées sur 10 litres. $\text{D}^{50} = 1,00026$ — Résidu sec à $110^\circ = 4,3838$ gr. : Résidu sec à $180^\circ = 4,2958$; CO^2 total = 3,5840; CO^2 libre = 2,1644 gr.; $\text{H}^2\text{S} = 0,060113 = 69^{\text{cc}},5$ à 760 mm.; Az = $118^{\text{cc}},9$ à 76 mm.

Pour l'oxydation des substances organiques, l'auteur a employé $0^{\text{gr}},016$ d'O; il a trouvé en outre des traces de Cu, AS, P, Ce, etc. — Le résidu sec de l'évaporation de 10 litres d'eau minérale contient:

SiO^2 ..	$0^{\text{gr}},1144$	Li^2O ..	$0^{\text{gr}},0002$
TiO^2 ..	$0,0001$	AzH^3 ..	$0,0001$
BaO ..	$0,0023$	Cl ..	$0,0170$
SrO ..	$0,0398$	I ..	$0,0004$
CaO ..	$0,9679$	SO^3 ..	$0,4813$
MgO ..	$0,4318$	Fe^2O^3 ..	$0,0015$
Na^2O ..	$0,4611$	CO^2 ..	$0,4176$
K^2O ..	$0,6623$	Subst. org.	$0,3117$

L'auteur envisage les résultats de la manière suivante et estime que 10 litres d'eau de Saint-Omobono contiennent :

LiCl ..	$8^{\text{gr}},0003$	$\text{CaC}^2\text{O}^6\text{H}^2$..	$2^{\text{gr}},8000$
AzH^3Cl ..	$0,0004$	$\text{MgC}^2\text{O}^6\text{H}^2$..	$1,9237$
NaCl ..	$0,0216$	$\text{FeC}^2\text{O}^6\text{H}^2$..	$0,0033$
NaI ..	$0,0005$	SiO^2 ..	$0,1111$
BaSO^4 ..	$0,0035$	TiO^2 ..	$0,0001$
SrSO^4 ..	$0,0707$	CO^2 ..	$0,7468$
K^2SO^4 ..	$0,1153$	H^2S ..	$0,0601$
Na^2SO^4 ..	$0,7031$	Az ..	$0,1488$
$\text{Na}^2\text{C}^2\text{O}^6\text{H}^2$..	$0,3864$	Subst. org.	$0,3117$

L'analyse bactériologique a démontré que cette eau minérale est extrêmement pure.

G. F. JAUBERT.

Détermination quantitative de la morphine dans l'opium (II);
L. MONTEMARTINI et D. TRASCATTI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, n. 302; 31.10.1897). — On sèche l'opium à l'étuve à 100° puis on pèse exactement 10 gr. que l'on pulvérise dans un mortier et on triture avec 100 cc. de solution à 20 0/0 de NaCl pendant une heure. On filtre alors sur un petit filtre, on reprend le résidu dans le mortier et on recommence l'opération avec 60 cc. de sol. de NaCl. — On répète la trituration et la filtration jusqu'à ce que la solution qui filtre passe absolument incolore et ne donne plus aucune réaction avec la liqueur de Fröhde. — On évapore alors à sec et à une douce chaleur tous les liquides filtrés et l'on pulvérise soigneusement le résidu sec que l'on épuise avec 300-350 cc. d'alcool absolu jusqu'à ce que l'alcool d'extraction ne donne plus la réaction de Fröhde. — L'extrait alcoolique est évaporé à sec dans un grand vase à filtration chaude, le résidu est mis à digérer 24 heures avec 5 cc. d'une solution légèrement alcaline puis filtré et lavé sur le filtre avec de l'eau saturée de morphine jusqu'à disparition de la réaction alcaline. Le filtre taré d'avance et son contenu sont séchés à 100°, puis on extrait par le chloroforme en lavant sur le filtre jusqu'à ce qu'une goutte de chloroforme évaporée sur un verre de montre, et le résidu repris par HCl, ne donne plus de trouble par addition de NaOH. — A ce moment, on sèche définitivement et on pèse. — Les essais comparatifs, faits par les auteurs, montrent que les meilleurs résultats sont obtenus par la méthode au chlorure de Na ainsi que par les méthodes de Squible et Perger. — Les méthodes volumétriques sont très inexactes. La méthode au NaCl demande 4 jours pour être exécutée convenablement.

G. F. JAUBERT.

Sur la liqueur de Fehling; M. Z. JOVITSCHITSCH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2341-33; 8.11.97). — L'auteur a observé que les acides minéraux purs, SO_3H_2 , AzOH et CH_3I , réduisent la liqueur de Fehling, aussi nettement que le sucre de raisin, la phénylhydrazine ou l'hydroxylamine. La meilleure manière d'exécuter l'essai est la suivante : à 1 ou 2 cc. de liqueur de Fehling très alcaline, on ajoute 1 ou 2 gouttes d'acide minéral peu concentré, de telle manière que le liquide soit légèrement bleuâtre, puis encore quelques gouttes de Fehling. Il se fait un trouble notable et, par un faible échauffement, la réduction s'achève. L'auteur attribue ce

phénomène à une décomposition de l'acide tartrique favorisée par la présence des sels minéraux; il recommande de n'employer la liqueur de Fehling qu'en solution très alcaline. H. COPAUX.

Sur le nombre de calories dégagées par la combustion des céréales dans un courant d'oxygène; W. H. WILEY et W. D. BIGELOW (*Am. chem. Soc.*, t. 20, p. 304-316; 10.3.98.) — Les auteurs ont déterminé les chaleurs de combustion des diverses parties constituantes que l'on rencontre dans les céréales. Les résultats, qui n'ont qu'un intérêt médiocre, se trouvent consignés dans le mémoire original.

P. FREUNDLER.

Recherches sur la polenta de maïs; D. TIVOLI (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 64; 16.2.98). — La pellagre, à l'état endémique en Italie, provient de l'ingestion de polenta faite avec du maïs contaminé par le *penicillium glaucum*. Aussi l'auteur a-t-il entrepris l'étude analytique de la farine de maïs, de façon à trouver un critérium permettant de rejeter de l'alimentation les farines contaminées. — Il a dosé dans les farines : l'humidité, l'acidité, l'azote total, Az des substances solubles dans H^2O , Az des substances insolubles, l'extrait éthéré, le pouvoir réducteur, le résidu après incinération, le résidu de l'extrait aqueux, la cellulose brute, NaCl. Voici le résultat de deux analyses :

	Polenta	
	pure.	contaminée.
H^2O	68.750	64.410
Acidité en cc. de NaOH N/20.....	21.000	59.500
Az de l'extrait aqueux.....	0.035	0.061
Az total.....	1.840	1.628
Az du résidu insoluble.....	1.712	1.510
Extrait éthéré.....	3.260	0.871
Pouvoir réducteur exprimé en cc. de liqueur de Fehling.....	95.200	537.600
Cendres.....	5.182	2.307
NaCl en cc. de $AgAzO^3$ N/20.....	1.220	2.690
Cellulose brute.....	1.100	1.000

G. F. JAUBERT.

Réponse aux remarques de M. Bodlaender; Felice GARELLI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, p. 287; 31.3.97). — Polémique en réponse à l'article de M. Bodlaender paru dans le *Zeitschrift für physikalische Chemie* (t. 21, p. 378). Voir encore l'article de Ciamician et Garelli paru dans le même périodique (t. 22, p. 134).

G.-F. JAUBERT.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur la détermination du poids moléculaire des corps solides.
Réponse à M. A. Fock; I. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1081-1084; 25.98). — Dans un précédent mémoire, M. Fock a admis que la plupart des corps solides possèdent des molécules simples (*Z. f. Kr.*, t. 28, p. 337). L'auteur réfute cette opinion en se basant sur certaines propriétés des solutions, en particulier sur la variation du co-volume.

P. FREUNDLER.

Sur la chaleur de volatilisation de quelques éléments et sur leur poids moléculaire à l'état liquide; I. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1562-1566; 27.6.98). — La formule de Clausius

$$\rho = T \frac{dp}{dT} (v_1 - v_2)$$

dans laquelle ρ est la chaleur latente de volatilisation, T le point d'ébullition en degrés absolus, v_1 et v_2 les volumes spécifiques de la vapeur et du liquide à la température T) permet de calculer après intégration le poids moléculaire à l'état liquide. Si l'on applique cette équation au cas des éléments, on trouve que les éléments Br, I, Zn, Cd, Hg et Bi ont le même poids moléculaire à l'état liquide qu'à l'état gazeux (Zn, Cd, Hg et Bi sont monoatomiques, Br et I diatomiques). Le soufre fait exception. Pour les éléments indiqués ci-dessus, on peut remplacer la formule de Clausius par celle de Trouton qui en est l'intégrale définie pour la pression normale

$$\frac{m\rho}{T} = 20.63.$$

Les valeurs de ρ données par cette dernière équation ne coïncident avec celles fournies par la première formule que lorsque les éléments ont même complexité moléculaire à l'état liquide et à l'état gazeux.

P. FREUNDLER.

Solubilité et décomposition des sels doubles dans l'eau; E. RIMBACH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 3073-3089; 10.1.98). — L'auteur a étudié, parmi les sels doubles, ceux qui peuvent se former, en différentes proportions moléculaires, entre deux composés; il a

choisi plus spécialement les chlorures doubles de Cd et d' AzH^4 , K, Mg, Ba.

Les sels doubles équimoléculaires formés entre Cd Cl^2 et Am Cl ou KCl n'ont pas la formule $RCl.CdCl^2, \frac{1}{2}H^2O$, établie par V. Hauer; le sel d' AzH^4 est généralement anhydre, le sel de potassium cristallise sous une forme différente et avec une molécule d'eau.

Les combinaisons 4 AmCl.CdCl² et 4 KCl.CdCl² sont décomposées par l'eau; il se fait, aux basses températures, une séparation en RCl.CdCl² et RCl; à température plus élevée, on obtient 4 RCl.CdCl². De -3° à 105° , les deux sels doubles sont constamment entre les limites de leur intervalle de transformation.

Les sels $AzH^4Cl.CdCl^2$, $KCl.CdCl^2.H^2O$, $BaCl^2.2CdCl^2.5H^2O$, $BaCl^2.CdCl^2.4H^2O$, $MgCl^2.2CdCl^2.12H^2O$ ne sont pas décomposés par l'eau et se trouvent par suite, aux températures étudiées, hors des limites de leur intervalle de transformation.

Dans les chlorures doubles solubles et indécomposables par l'eau, la valeur $\frac{dP}{dt}$, accroissement de solubilité avec la température, est notablement plus élevée que dans les sels simples; mais on ne peut établir de rapports généraux entre la solubilité des sels doubles et celle de leurs composants. Ces rapports sont variables avec la température et la définition admise pour la solubilité.

H. COPAUX.

Sur les produits de décomposition explosive des corps nitrés mélangés à des oxydants; C. GOTTIG (*D. ch. G.*, t. 34, p. 25-29; 24.1.98). — L'auteur a étudié la décomposition explosive d'une poudre formée de :

Nitrate de baryum.....	9.83
Nitrotoluène.....	22.22
Nitrocellulose.....	67.96

Le résidu solide est un mélange de matières organiques et de carbonate de baryum, de carbonates alcalins et de fer et d'un corps blanc, insoluble dans les acides. Les proportions sont les suivantes:

Matières organiques.....	9.51
CO^2Ba	64.44
Résidu insol. dans les acides, carbonates alcalins, etc..	26.05

En déterminant l'explosion de la poudre en vase clos, à l'aide d'un fil rougi par le courant, on peut recueillir et doser les gaz de

à combustion. La composition générale des corps formés se somme ainsi :

AzO.....	8.22
CO ²	30.89
CO.....	25.71
CH ⁴	3.69
H.....	0.10
Az.....	10.55
Vapeur d'eau.....	8.64
Résidu de combustion.....	12.20

H. COPAUX.

Sur la régularité des points d'ébullition des isomères aliphatiques; A. NAUMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 30; 24.1.98). — A propos des communications de Menschutkin sur ce sujet, l'auteur rappelle deux mémoires publiés par lui, en 1874, dont il extrait les deux lois suivantes :

- (a) Entre plusieurs isomères, le point d'ébullition le plus élevé correspond à la chaîne simple, et plus les atomes considérés se ramifient en chaînes latérales, plus le point d'ébullition s'abaisse.
- (b) Dans les corps métamères de caractère chimique semblable et de structure concordante, plus l'oxygène se trouve rapproché du milieu de la chaîne et plus le point d'ébullition s'abaisse.

Ces lois n'ont pas été contredites par les nombreux faits énoncés depuis.

H. COPAUX.

La spectrochimie de l'azote (suite); J. W. BRUHL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1350-1371; 13.6.98). — L'auteur a étudié les propriétés optiques de l'azote et d'une série de ses dérivés, dans le but d'élucider la constitution et la configuration de ceux-ci. Cette étude a porté principalement sur : 1° l'acide azoteux, l'acide azotique, les nitrates, les nitrites et les carbures nitrés; 2° sur les hydrazines et les diazoïques; 3° sur les dérivés oxazoïques; 4° sur les nitrosamines et les nitrosamides; 5° sur les nitramines et les nitramides; 6° sur le protoxyde d'azote, l'azote moléculaire et l'oxygène. Nous donnerons ici simplement les conclusions du présent mémoire qui n'est lui-même qu'un résumé d'une publication *in extenso* (*Zeit. phys. Ch.*, t. 25, p. 577). Ces conclusions sont les suivantes :

1° Dans l'ammoniaque, l'hydroxylamine, les amines primaires et les hydrazines substituées, l'azote possède la même réfraction atomique ($\gamma_{Na} = 2,50$ en moyenne);

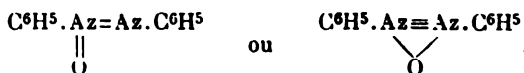
2° La réfraction atomique de l'azote est respectivement plus

faible dans les amides tertiaires et secondaires que dans les amides tertiaires et secondaires correspondantes ;

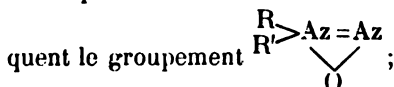
3° Dans le bioxyde d'azote, la réfraction du groupement AzO plus faible que dans les nitrosamines et les nitrites alcooliques. Dans ce dernier cas elle est à peu près égale à celle du groupement CO ;

4° La réfraction du groupement $\begin{array}{c} \text{Az}=\text{Az} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \end{array}$ est plus forte que

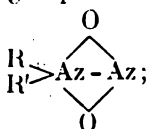
de la liaison éthylénique. L'azoxybenzène fournit des constantes analogues. L'auteur en conclut qu'il possède l'une des constitutions suivantes :



On peut ranger dans la même catégorie les nitrosamides, diazoïques normaux et leurs sels qui renfermeraient par conséquent le groupement



5° Les nitramines, les nitro-uréthanes, etc., se rapprochent des groupements Az^2O^2 et AzO^2 ; ils posséderaient le groupement



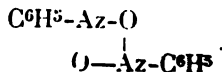
6° Les carbures nitrés $(\text{R}-\text{Az} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array})$ sont comparables aux nitrites alcooliques ;

7° L'acide azoteux en solution aurait la formule $\text{Az} \cdot \text{OH}^2$ ou $\text{HO} \cdot \text{Az}(\text{O})$; l'acide azotique, ses éthers et ses sels, la formule $\text{RO}(\text{O})-\text{Az}=\text{O}$.

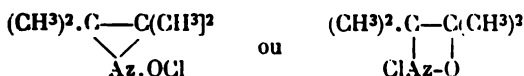
P. FREUNDLER.

Sur la spectrochimie de l'azote (suite) ; J. W. BRUHL (D. Z. G., t. 31, p. 1465-1477 ; 27.6.98). — L'auteur a étudié les propriétés optiques des dérivés oxygénés de l'azote dans le but d'écarter leur constitution. — Voici les principaux résultats de ses recherches :

1° *Carbures nitrosés.* Le nitrosobenzène fournit des constantes optiques conduisant à la formule double



Le nitroschlorure de tétraméthyléthylène présente des anomalies analogues et aurait l'une des constitutions :



2° La *phénylhydroxylamine* possède la formule adoptée habituellement $\text{C}_6\text{H}_5\text{AzHOH}$. Elle se rapproche beaucoup de l'hydroxylamine et des hydroxylamines grasses, surtout si l'on tient compte de la liaison de l'azote avec un radical aromatique.

3° Les *éthers oxygénés du diazobenzène* ont une réfraction anormale. — Ils ne peuvent renfermer le groupement Az-Az=O , et comme ils se rapprochent, d'autre part, des diazoïques normaux, on ne peut que leur attribuer la formule R.Az=Az.OCH_3 , etc.

4° Le *nitro-uréthane* doit être rangé parmi les nitramides et pos-

séder la constitution $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCO.AzH-Az}$. Il en est de même des

acides diazobenzéniques $\text{R-Az}^2\text{O}^2\text{H}$ et des benzylnitramines. L'isomérisie de ces dernières serait d'ordre stéréochimique.

P. FREUNDLER.

Sur la racémisation spontanée; P. WALDEN (*D. ch. G.*, t. 34, p. 1416-1422; 13.6.98). — L'auteur a signalé le fait que le pouvoir rotatoire des dérivés halogénés est extrêmement peu stable lorsque l'atome halogène est réuni directement au carbone asymétrique. La racémisation n'est pas toujours accompagnée d'une décomposition. — Ainsi un échantillon de bromosuccinate de méthyle dont le pouvoir primitif était de $+48^\circ,30$ ne possédait plus au bout de 3 ans qu'un pouvoir de $+28^\circ$. — Dans d'autres cas, et après le même laps de temps, le pouvoir est resté absolument le même. — Le phénomène dépend donc de la nature des groupements et de celle de la molécule. — Il serait possible que cette racémisation fût due à la présence d'une trace d'impureté (hydrazide, etc.), car, le deux éthers absolument voisins, l'un s'est racémisé facilement, l'autre pas du tout.

P. FREUNDLER.

Formation et transformations des isomères hylotropes; L. SCHAUM (*D. ch. G.*, t. 34, p. 126-129; 14.2.98). — On désigne sous le nom d'hyotropes des formes de corps telles que le passage

de l'une à l'autre puisse s'opérer directement; l'acide cyanique et l'acide cyanurique, le soufre rhombique et le soufre monoclinique sont des exemples d'isomérisie hylotropique.

Ce mémoire rappelle différentes vues théoriques sur ce sujet, dues en particulier à Ostwald et Nicol.

H. COPAUX.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'isoprène; V. A. MOKIEVSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 741; 1897, fasc. 9). — L'auteur a montré précédemment (*Bull.*, t. 16, p. 993) que le produit obtenu en décomposant par la chaleur les vapeurs de térébenthène est un mélange de triméthyléthylène et d'isoprène. Le premier donne par son union avec HClO la chlorhydrine du triméthyléthylèneglycol, et le second, un corps cristallisé $C^5H^{10}Cl^2O$ fusible à $82^{\circ},5$ (et non 81° , comme il a été indiqué). La chlorhydrine produite par union de l'isoprène avec $2ClHO$, chauffée à 120° avec de l'eau, en tubes scellés, a donné une matière cristalline, volatile, $C^5H^9ClO^2$, fusible à 73° . Par bromuration des carbures dans l'éther ou dans CCl^4 à -20° , on obtient les deux dibromures décrits par Berkenheim comme dérivés de l'isoprène (*Bull.*, t. 16, p. 1104). Le premier, bouillant à $60-64^{\circ}$ sous 12 mm. (Berkenheim $76-78^{\circ}$), est le bromure de triméthyléthylène; on en a préparé l'alcool amylique tertiaire à $101-102^{\circ}$. Le second, Eb. $92-94^{\circ}$ sous 12 mm., est le dibromure d'isoprène; traité en sol. alc. par la poudre de Zn, il donne l'isoprène pur, Eb. $33^{\circ},5$, $d_0^{20} = 0,6989$. — Ainsi, des deux dibromures, un seulement appartient à l'isoprène. Par une bromuration plus prolongée, il se dégage HBr et la réaction n'est plus nette, mais la majeure partie de la masse obtenue est formée de $C^5H^8Br^2$, Eb. $155-160^{\circ}$ sous 12 mm. Le dibromure d'isoprène a donné par l'oxydation au moyen du permanganate (sol. à 1 0/0 refroidie) un corps cristallisé $C^5H^{10}Br^2O^2$, F. $126^{\circ},5$. Le glycol dibromé isomère s'obtient par union directe de l'isoprène avec $2HBrO$; il fond à 86° . — Les recherches sont continuées.

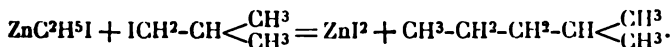
A. CORVISY.

Nouveau procédé pour obtenir les oléfines et les paraffines; A. VOLKOF et B. MENSCHOUTKINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 4; 1898, fasc. 1). — Le procédé, que les auteurs ne font

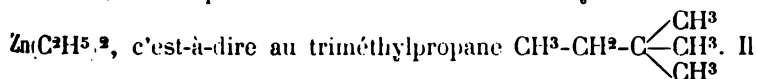
Qu'indiquer sommairement, consiste à faire réagir les iodures de la série saturée ou les dibromures éthyléniques sur un mélange de poudre de Mg et de SO_4Cu , en présence de l'alcool. On a obtenu des résultats analogues en remplaçant Mg par Al ou par Fe.

A. CORVISY.

Nouveau mode de formation du triméthylpropane; L. SIMONOVITCH (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 738; 1897, fasc. 9). — Préparant le zinc-éthyle par le procédé de Lachman et Newth, l'auteur a reconnu que, si l'on emploie la poudre de zinc au lieu des copeaux, l'addition de l'oxyde de cuivre est tout à fait inutile. Avec l'iodure de méthyle la réaction se fait en 8 heures et avec l'iodure d'éthyle elle n'exige que 1,5 h. à 3 h. Le rendement en zinc-éthyle atteint 92 0/0. Comme dans la réaction il n'y a pas de dégagement gazeux et que tout $\text{C}^2\text{H}_5\text{I}$ passe à l'état de $\text{ZnC}^2\text{H}_5\text{I}$, on peut penser que le dégagement de gaz est dû à une réaction secondaire de $\text{C}^3\text{H}_7\text{I}$ en excès sur $\text{ZnC}^2\text{H}_5\text{I}$. Pour vérifier cette hypothèse, l'auteur a traité $\text{ZnC}^2\text{H}_5\text{I}$ par un iodure à molécule plus lourde, l'iodure d'isobutyle, afin d'obtenir l'isohexane :



Le carbure obtenu a bien la composition C^6H^{14} , mais il bout plus bas (50-51°) que l'isohexane; il paraît identique à l'hexane de Goriainof, obtenu par la réaction de l'iodure de butyle tertiaire sur



Il est donc possible qu'il y ait une isomérisation de l'iodure d'isobutyle en iodure tertiaire. Outre l'hexane, il s'est formé, par suite de réactions secondaires, des produits gazeux, parmi lesquels l'éthylène et probablement l'isobutylène. Le travail est continué.

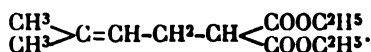
A. CORVISY.

Action d'une haute température sur le triméthylène; B. MENSCHOUTKINE jun. (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 742; 1897, fasc. 9). — En vérifiant la transformation du triméthylène en propylène par la chaleur, effectuée par Tanatar (*Bull.*, t. 14, p. 1274), l'auteur a reconnu que le triméthylène préparé par le procédé de Justavson contient jusqu'à 15 0/0 de propylène; par une légère modification du procédé, en prenant de l'alcool à 95° au lieu de 75°, la proportion de propylène s'abaisse à 5 0/0. Le triméthylène pur

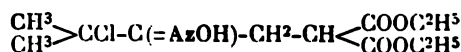
s'obtient en faisant passer le mélange dans Br. En faisant passer dans un tube chauffé ce triméthylène pur (qui ne réagit pas sur le permanganate), on a obtenu de l'oxyméthylène produit par l'oxygène de l'air mélangé au gaz; mais il ne s'est pas formé de propylène. — L'auteur étudie l'action de l'oxygène et des autres gaz à haute température sur le triméthylène et sur d'autres carbures polyméthyléniques.

A. CORVIST.

Action du bromure de β -diméthyltriméthylène sur le malonate d'éthyle sodé; V. IPATIEF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 5; 1898, fasc. 1). — Le produit principal de la réaction est un éther non saturé $C^{12}H^{20}O^4$, Eb. 140-141° sous 19-20 mm. Cet éther ne contient pas l'anneau tétraméthylénique mais possède une double liaison, car il décolore le permanganate et s'unit au chlorure de nitrosyle. C'est ce qui permet de lui attribuer la formule de l'éther diméthylallylmalonique :



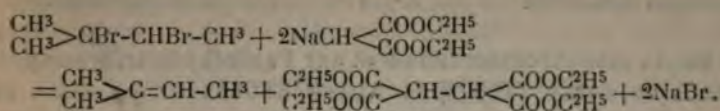
Par l'action du chlorure de nitrosyle sur ce corps, on obtient un produit cristallisé, Eb. 85-87°,



semblable par ses propriétés à la substance préparée par Wallach avec le triméthyléthylène.

La saponification de l'éther diméthylallylmalonique par une sol. alc. de KOH donne l'ac. diméthylallylmalonique, Eb. 82°, 5-83°, 5. Cet acide possède une double liaison; car il décolore le permanganate; chauffé au delà du point de fusion, il perd CO^2 et se transforme en un acide monobasique non saturé; on a étudié les sels de AzH^4 , Ag, Ca et Pb. D'après le travail de Perkin sur le bromure de triméthylène, on pourrait croire que dans le cas actuel on obtient l'ac. diméthyltétraméthylènedicarbonique; mais, comme dans le bromure de β -diméthyltriméthylène un Br est fixé au C tertiaire, il y a élimination d'une moléc. HBr, et l'on a un acide non saturé ayant une double liaison. — L'action de l'éther malonique sodé sur le bromure de triméthyléthylène est toute différente: comme les atomes de Br dans ce bromure ne sont pas fixés énergiquement aux C secondaire et tertiaire, Br est éliminé par l'ac-

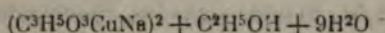
tion de deux moléc. d'éther malonique sodé, et l'on obtient du triméthyléthylène et de l'éther acétylènetétracarbonique :



L'éther acétylènetétracarbonique se forme avec un bon rendement, F. 75°; saponifié avec KOH, il donne l'ac. éthényltricarbonique, F. 152-153°. — L'action de l'éther malonique sodé sur le bromure d'isobutylène est semblable à l'action sur le bromure de triméthyléthylène. — Ces expériences montrent que les dibromures, dont un Br est fixé au C tertiaire et l'autre dans le voisinage à un C secondaire ou primaire, ne peuvent servir à faire des synthèses d'acide avec l'éther malonique sodé, à cause de la position instable des Br dans la molécule.

A. CORVISY.

Sur quelques glycérolates doubles de cuivre et des métaux alcalins; Friedrich BULLHEIMER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1453-1457; 27.6.98). — Le glycérolate de Cu et Na



s'obtient par deux procédés : 1° on dissout 5 gr. d'hydrate cuivrique dans 3 gr. de glycérine additionnée de 3 gr. NaOH et 15 cc. H²O, puis on ajoute 50 cc. d'alcool, on filtre et on ajoute de nouveau de l'alcool jusqu'à trouble persistant; 2° 150 cc. d'une solution alcoolique d'acétate du Cu saturée à 60° sont additionnés de 50 cc. H²O, 6 gr. de glycérine et 100 cc. d'éthylate de Na (renfermant 5 gr. de Na); on ajoute ensuite 100 cc. d'alcool et on laisse refroidir. — On obtient ainsi des aiguilles prismatiques bleues qui perdent leur alcool et H²O en partie (6 mol.) dans le vide. Ce corps se dissout dans H²O et l'alcool absolu. Il fixe avidement CO². — Le glycérolate C³H⁵O³CuNa.3H²O s'obtient en mélangeant 1 gr. de glycérine, 2 cc. H²O, 3 gr. (AzO³)²Cu et 95 cc. d'alcool. On chauffe à 70°, on ajoute 5 cc. NaOH à 50 0/0, on décante le liquide bleu qui abandonne par évaporation des tables bleues appartenant au système hexagonal. Ce composé est soluble dans H²O à froid; il est détruit par H²O bouillante. — Le glycérolate C³H⁵O³CuLi.6H²O s'obtient en mélangeant des solutions bouillantes de LiOH (4 gr.) dans 160 cc. d'alcool à 50 0/0, et d'acétate de Cu dans 75 cc. d'alcool à 60 0/0 renfermant 2 gr. de glycérine. On

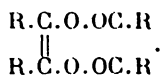
filtre à chaud et on ajoute 200 cc. d'alcool et 80 cc. d'éther. — Le produit cristallise peu à peu en tables hexagonales bleues peu solubles dans H²O.

P. FREUNDLER.

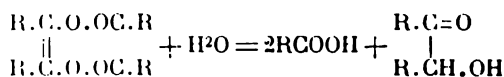
Sur la monobromacroléine et sur l'aldéhyde tribromopropionique; Oscar PILOTY et Alfred STOCK; (D. ch. G., t. 31, p. 1385-1388; 13.6.98). — La bromacroléine non polymérisée peut être préparée par le procédé suivant. On fait passer un violent courant de vapeur dans une solution de 30 gr. d'acétate de Na dans 80 gr. H²O, additionnée de 100 gr. d'aldéhyde dibromopropionique. L'aldéhyde bromée passe avec les premiers 100 cc.; et la sépare par la décantation, on la sèche sur CaCl² et on distille dans le vide. Rendement 50 0/0 de la théorie. L'aldéhyde bromacrylique CH²=CBr-CHO constitue un liquide mobile, incolore, doué d'une odeur extrêmement piquante, qui bout à 28°,5 sous 11 mm., à 37° sous 14 mm., à 49° sous 27 mm., à 111° sous 420 mm., à 120° sous la pression normale en se décomposant partiellement; D₂₀ = 1,68; soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau chaude. L'aldéhyde bromacrylique fixe le Br à froid en donnant de l'aldéhyde tribromopropionique CH²Br.CBr².CHO qui bout dans le vide à 85°,5 sous 11 mm. et à 155° sous la pression normale en se décomposant, D₂₀ = 2,51. Soluble dans les dissolvants organiques, peu soluble dans H²O à froid, cette aldéhyde forme un hydrate C³H³Br³O.2H²O, qui cristallise en tables blanches très hygroscopiques, f. à 55-57°, solubles dans H²O, l'alcool et l'éther. L'aldéhyde est volatile avec la vapeur d'eau. L'hydrate se dissocie partiellement à chaud. Il réduit la liqueur de Fehling et résiste assez bien à l'action de AzO³H concentré bouillant.

P. FREUNDLER.

Sur la butyroïne et l'isovaléroïne; A. BASSE et H. KLINGER (D. ch. G., t. 31, p. 1217-1225; 23.5.98). — L'action de Na sur les chlorures acides aboutit à des combinaisons de formule



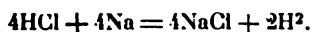
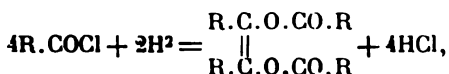
Par saponification, ces corps se transforment en α -cétols



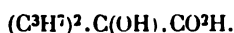
avec production intermédiaire de glycols non saturés

$$\begin{array}{c} \text{R.C.OH} \\ \text{R.C.OH} \end{array}$$

L'action primitive de Na sur les chlorures acides est presque nulle avec des réactifs anhydres; la présence d'une trace d'eau accélère considérablement. Ce fait est dû à l'H naissant régénéré sans cesse



Ainsi, le dibutyryle ou di-n-butyrate du glycol di-n-propylacétylénique s'obtient par action de Na sur le chlorure de butyryle normal. Saponifié par KOH alcoolique, il donne la butyroïne $(C^3H^7.CO.CH(OH).C^3H^7)$, huile à peu près incolore bouillant entre 10 et 110° sous 13 mm. Un chauffage prolongé avec KOH à 20 0/0 la convertit partiellement en ac. dipropylglycolique



La butyroïne donne une osazone avec la phénylhydrazine, un anhydride de dipropylglyoxaline avec la sulfo-urée et un mono-urée du dipropylacétylène avec l'urée.

Avec le chlorure d'isobutyryle, on obtient l'isobutyroïne et les dérivés correspondants.

De même, le divaléryle conduit à l'isovaléroïne. L'isovaléroïne est une huile incolore bouillant de 80 à 95° sous 13 mm.; elle fournit avec la phénylhydrazine l'urée et la sulfo-urée des corps analogues aux précédents.

II. COPAUX.

Sur l'acide malique des crassulacées; J. H. ABERSON (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1442-1469; 28.6.98). — D'après certains chimistes, l'acide malique retiré des plantes de la famille des crassulacées n'est pas identique à l'acide des baies de sorbier. L'auteur a repris cette étude avec un acide retiré de diverses plantes (*Semprevivum tectorum*, *Bryophyllum calycinum*, etc.). L'extraction a été effectuée par l'eau bouillante et l'acide purifié par des transformations en sel de *Ca* et *Pb*.

L'acide malique ainsi obtenu est sirupeux. Il forme des sels qui diffèrent nettement de ceux de l'acide ordinaire; le sel acide de *Ca* $(C^4H^5O_5 \cdot \frac{1}{2}Ca.6H^2O)$ cristallise en octaèdres réguliers, solubles dans H^2O . Celui de *baryum* est en aiguilles anhydres. — Le sel *Ag* est amorphe; celui de *Pb* cristallise en aiguilles soyeuses répondant à la formule $(C^4H^5O_5)Pb.3H^2O$. L'éther méthylique distille à 162° sous 25 mm. L'amide fond à 178° en se décomposant. Aiguilles solubles dans H^2O , peu solubles dans l'alcool. — Le poids

Formule énolique en raison de leur mode de préparation. — L'auteur a pu en effet préparer les chloralides correspondants, qu'on obtient uniquement en condensant les éthers des α -oxyacides non saturés avec le chloral. — Le *chloralide de l'acide acétylpyruvique*

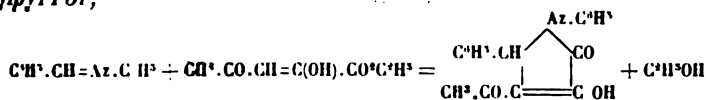
$\text{C}^6\text{H}_5\text{.CO-CH=C-CO}^2\text{.CH.CCl}^3$ s'obtient en chauffant en vase clos,

100°, pendant 3 heures, de l'éther acétylpyruvique avec un excès (1 mol.) de chloral anhydre. On purifie le produit par cristallisation dans le benzène; prismes durs, f. à 138°, solubles dans l'alcool, l'éther, l'eau chaude et le benzène bouillant, peu solubles dans le benzène froid et la ligroïne. — Le *chloralide de l'acide benzoylpyru-*
 $\text{C}^6\text{H}_5\text{.CO.CH=C.CO}^2\text{.CH.CCl}^3$

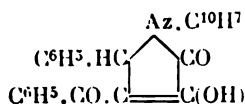
rique se prépare d'une façon analogue, mais en chauffant à 150°. Cristaux durs, f. à 198°, analogues à ceux du composé précédent.

P. FREUNDLER.

Sur l'action de la benzylidène-aniline sur les éthers des oxyacides non saturés; Robert SCHIFF et L. GIGLY (*D. ch. G.*, 134, p. 1306-1311; 13.6.98). — L'éther acétonoxalique et la benzylidène-aniline s'unissent molécule à molécule, à la température du bain-marie, en donnant naissance au *dihydrodiphényldicétoacétylpyrrol*;



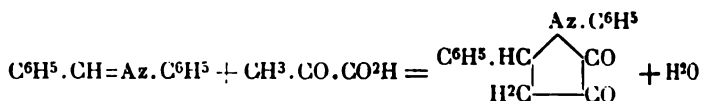
Ce corps cristallise dans l'alcool amylique bouillant en aiguilles qui se décomposent vers 240°, et qui donnent une coloration rouge sang avec FeCl^3 en solution étherée ou benzénique. Chauffé avec de l'hydroxylamine il fournit l'oxime correspondant à la forme cétonique, qui fond à 215°. — Avec l'éther acétophénone-oxalique et la benzylidène-aniline, on obtient le *dihydrodiphényldicétobenzoylpyrrol*, en cristaux blanchâtres, solubles dans l'alcool, qui se décomposent vers 252°. — L'oxime correspondante f. à 215°; elle est soluble dans le benzène et insoluble dans la ligroïne. — L'action de la benzylidène-3-naphtylamine sur l'éther acétophénone-oxalique donne naissance au *dihydrodicétophényl-3-naphtylbenzoylpyrrol*



sous forme de paillettes peu solubles dans les solvants usuels, qui se décomposent vers 254°. — L'éther benzylidène-acétone-oxalique $C^6H^5.CH=CH.CO.CH=C(OH).CO^2C^2H^5$, obtenu en condensant la benzylidène-acétone et l'éther oxalique au moyen de l'éthylate de sodium, cristallise en aiguilles jaunes f. à 84°, soluble dans les dissolvants usuels sauf dans H^2O . Coloration rouge sans avec $FeCl^3$. Cet éther s'unit à la phénylhydrazine en solution acétique en donnant naissance au dérivé pyrazolique correspondant



Paillettes grisâtres f. à 120°, solubles dans l'alcool. — Le dihydrodiphényldicétocinnamylpyrrol obtenu avec la benzylidène-aniline et l'éther benzylidène-acétone-oxalique fond à 231°; il est peu soluble dans les solvants organiques. Coloration rouge foncé avec $FeCl^3$. — L'acide pyruvique s'unit à la benzylidène-aniline en solution acétique en donnant naissance au dihydrodiphényldicétopyrrol :



Poudre jaunâtre qui se décompose à 148°, et qui ne donne aucune coloration avec $FeCl^3$.

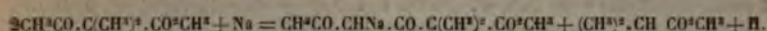
P. FREUNDLER.

Sur l'action du sodium sur l'éther diméthylacétylacétique; M. CONRAD et R. GAST (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1339-1344; 13.6.98).

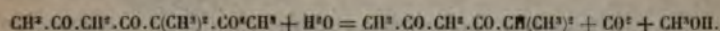
— Certains auteurs admettent que le sodium ne se substitue à l'hydrogène dans les corps tels que l'éther malonique, l'éther acétylacétique, etc., que grâce à la formation préalable d'éthylate de sodium; l'alcool nécessaire à la production de ce dernier proviendrait, soit d'une impureté, soit d'une décomposition partielle de l'éther employé. Les auteurs ont réussi à démontrer que le sodium pur peut réagir en l'absence de toute trace d'alcool, en étudiant l'action du premier sur l'éther diméthylacétylacétique pur.

Si en effet on chauffe de l'éther diméthylacétylacétique (86 gr.) à 110-120°, et qu'on ajoute peu à peu du sodium (7 gr.), il se dégage de l'hydrogène, et on obtient finalement une masse blanche constituée par un mélange de 2 dérivés sodés. On sursature par SO^4H^2 dilué, on épuise à l'éther et on distille. La portion 90-92° (24 gr.) est de l'isobutyrate de méthyle; la fraction 228-232°

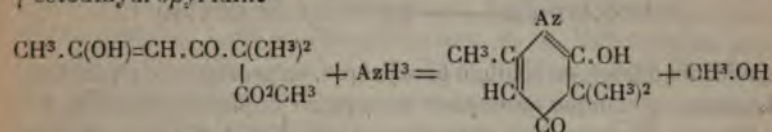
(30 gr.), est de l'éther γ -acétyldiméthylacétylacétique (α -diméthyl-triacétique). — La réaction peut donc être formulée ainsi :



L'éther α -diméthyltriacétique constitue un liquide jaunâtre, doué d'une faible réaction acide, soluble en toutes proportions dans les dissolvants organiques. Sa solution alcoolique est colorée en rouge par FeCl^3 . — Le *dérivé sodé* est une masse cristalline blanche qui ne réagit pas avec les iodures alcooliques, même à chaud. — Le *dérivé cuivrique* $\text{Cu}(\text{C}^6\text{H}^{13}\text{O}^4)^2$ fond à 109° . Poudre cristalline bleue, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'éther acétique, peu soluble dans la ligroïne. — L'*oxime* cristallise en aiguilles blanches f. à 115° , solubles dans l'alcool. La *dioxime* n'a pu être obtenue. — En chauffant l'éther γ -acétyldiméthylacétylacétique avec HCl dilué ou avec de l'eau de baryte à 120° , en vase clos, on obtient de l'*acétylisobutyrylméthane*



Liquide jaunâtre, bouillant à 171° , coloré en rouge par FeCl^3 . Le *dérivé cuivrique* $\text{Cu}(\text{C}^7\text{H}^{11}\text{O}^3)^2$ cristallise en aiguilles soyeuses bleuâtres, solubles dans l'alcool méthylique. — Si l'on fait agir AzH^3 concentré sur l'éther γ -diméthylacétylacétique d'abord à froid puis au réfrigérant ascendant, on obtient une *triméthyl- α -oxy- γ -cétodihydropyridine*



Prismes compacts, f. à 140° , solubles dans l'alcool et H^2O bouillante, peu solubles dans l'éther. — La phénylhydrazine transforme ce corps en une *monohydrazone* $\text{C}^{14}\text{H}^{17}\text{Az}^3\text{O}$; paillettes jaunes f. à 155° , solubles dans l'alcool.

P. FREUNDLER.

Sur quelques cas de tautomérie; Robert SCHIFF (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1388-1395; 13.6.98). — L'éther éthylène-diacétylacétique peut être préparé facilement par le procédé suivant : 2 mol. d'éther acétylacétique et 1 mol. d'aldéhyde acétique sont dissoutes dans 2 vol. d'alcool et additionnés d'un peu de pipéridine. On laisse reposer 24 heures au frais, puis on précipite par l'eau glacée. On obtient ainsi un produit qui ne donne aucune coloration avec FeCl^3 (forme cétonique). L'isomérisation se produit déjà lorsqu'on chauffe

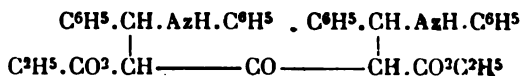
l'éther avec de l'alcool. La forme ~~énolique~~ s'obtient à l'état cristallisé lorsqu'on dissout l'éther éthylène-diacétylacétique dans 2 mol. d'éthylate de Na, et qu'on neutralise exactement et à froid par HCl dilué. Aiguilles blanches peu stables, donnant une coloration violette avec FeCl^3 . — Pour séparer les 2 modifications de l'éther éthylène-diacétylacétique, on peut utiliser les combinaisons de ce dernier avec les bases aldéhydiques aromatiques.

COMBINAISON AVEC LA BENZYLIDÈNE- β -NAPHTYLAMINE
 $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}-\text{AzH}.\text{C}^{10}\text{H}^7$

$\text{CH}^3.\text{C}(\text{OH})=\text{C}.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ — *Forme énolique*. On mélange mol. égales d'éther et de benzylidène- β -naphtylamine, à froid. La masse solidifiée est dissoute dans le benzène additionné de ligroïne. Précipité blanc cristallin f. à 101° . — *Forme cétonique*. On opère en présence de pipéridine. Le produit fond à 75° . L'éthylate de sodium dédouble ce corps dans les deux produits :

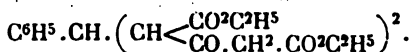


ÉTHER ACÉTONE-DICARBONIQUE. — La combinaison avec la benzylidène-aniline



s'effectue à froid, en solution benzénique, en présence de pipéridine. La forme cétonique se dépose en poudre cristalline blanche, f. à 118° ; elle ne donne pas de coloration avec FeCl^3 . Si l'on opère sans pipéridine, on obtient un produit isomérique, f. à 134° , qui est presque insoluble dans tous les dissolvants, et qui ne se colore que lentement à froid par FeCl^3 . C'est probablement une forme mixte céto-énolique. Pour obtenir la forme énolique (F. 139°), on fait réagir des quantités équimoléculaires d'éther acétone-dicarbonique et de benzylidène-aniline en solution benzénique; poudre microcristalline insoluble dans la ligroïne.

Ether benzylidène- β -acétone-dicarbonique



— La condensation s'effectue en solution alcoolique, en présence de pipéridine. Cristaux blancs f. à 130° , facilement dissociables.

Acétylacétone. — *Forme cétonique* $\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}_5$ —
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ —

On l'obtient directement en présence de pipéridine. Elle cristallise dans un mélange de benzène et de ligroïne en paillettes blanches f. à 84°. — Si l'on n'emploie pas de pipéridine, on obtient la forme mixte f. à 103°. Enfin, en présence d'éthylate de sodium, il se forme la *modification érolique* qui cristallise en paillettes blanches f. à 109°. Coloration très intense avec FeCl_3 .

La *benzylidène-diacétylacétone* de M. Knoevenagel possède la forme cétonique, mais elle s'isomérise très facilement. La *benzoylacétone* préparée au moyen de l'éthylate de Na donne au contraire une coloration intense avec FeCl_3 . Si on la combine à la benzylidène aniline en présence de pipéridine, on obtient le produit

$\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}_5$
 $\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ qui f. à 60° et qui se polymérise facile-

ment en donnant naissance à une poudre amorphe f. à 173°, insoluble dans tous les dissolvants. — La même condensation effectuée en présence d'éthylate de Na donne naissance à la *forme érolique*, soluble dans la ligroïne; masse cristalline blanche, f. à 84°. — L'éthylate de Na semble avoir une action de polymérisation sur la benzylidène-acétone, la dibenzylidène-acétone, etc.

P. FREUNDLER.

Sur deux nouvelles pentylamines; A. VOLKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 739; 1897, fasc. 9). — Modifiant un peu le procédé de Tafel (*D. ch. G.*, t. 22, p. 1854) pour la réduction des phénylhydrazones cétoniques par l'amalgame de Na, l'auteur a obtenu d'abord la pentylamine α de Tafel (au moyen de l'hydrazone de la méthylpropylcétone) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{AzH}_2$ (le ren-

dement est 48 0/0 de la valeur théorique), et en outre deux autres pentylamines prévues par la théorie, mais encore inconnues : la pentylamine $\alpha\beta$, par réduction de la phénylhydrazone de la méthylisopropylcétone, et la pentylamine α' , par réduction de la phénylhydrazone de la diéthylcétone. La première $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{AzH}_2$

bout à 83-84°; $D_{18,5} = 0,7574$; la seconde $(\text{C}^2\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{AzH}_2$ bout à 90-91°; $D_{17,5} = 0,7478$. Ces deux amines donnent des chlorhydrates et des bromhydrates cristallisés, des chloroplatinates, des chloraurates. Toutes trois forment avec l'eau des hydrates stables dont on ne peut enlever l'eau que difficilement; à l'air elles se transforment en carbonates. L'étude est continuée. A. CORVISTY.

Sur l'amylamine secondaire; KOURSANOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 5; 1898, fasc. 1). — L'oxime de la méthylpropylcétone s'obtient par le procédé habituel; c'est un liquide bouillant à 168°. Par réduction au moyen de Na, on obtient l'amine de Tafel $\text{CH}_3^2 \text{C}_3\text{H}_7 > \text{CHAzH}^2$. Eb. 90°, donnant facilement un hydrate stable, s'unissant à CO^2 de l'air. Pour caractériser cette amine, on a préparé et étudié les chloroplatinate, chloraurate et bromaurate.

A. CORVISY.

Sur la diacétone-hydroxylamine et sur les cétoximes aliphatiques stéréoisomériques; C. HARRIES et Ludwig JABLONSKY (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1371-1385; 19.6.98). — On n'a observé jusqu'à présent de stéréoisomères que dans le cas des oximes des cétones aromatiques. Les auteurs ont réussi à isoler les 2 modifications possibles de l'oxime de l'oxyde de mésityle



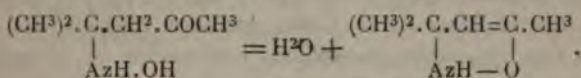
En chauffant l'oxyde de mésityle avec du chlorhydrate d'hydroxylamine et NaHCO_3 , M. Naegeli a obtenu une oxime bouillant à 180-190° en se décomposant. Cette oxime distille sans décomposition vers 92-96° sous 15 mm., mais elle se transforme alors peu à peu dans l'isomère β . — L'action de l'hydroxylamine sur l'oxyde de mésityle donne naissance à des produits variables suivant les conditions dans lesquelles on opère. On mélange 100 gr. d'oxyde de mésityle avec une solution d'hydroxylamine (34 gr.) dans l'alcool méthylique. Au bout de 8 jours on neutralise par SO_4H^2 dilué, on chasse l'alcool méthylique dans le vide, et on étend d'eau. Il se précipite un mélange d'oximes, tandis que la solution renferme de la diacétonehydroxylamine ainsi qu'un autre corps. Cette solution saturée de K^2CO_3 est épuisée à l'éther, l'extrait distillé dans le vide. La fraction 80-110° ($\text{H} = 10$ mm.) constitue de la diacétonehydroxylamine qu'on transforme en oxalate pour la purifier. — La

diacétonehydroxylamine $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)^2.\text{C}-\text{CH}^2.\text{CO}.\text{CH}_3 \\ | \\ \text{AzHOH} \end{array}$, cristallise en

grandes lamelles hygroscopiques f. à 52°; elle bout à 94-95° sous 10 mm., et se dissout facilement dans les solvants organiques usuels, l'eau, les acides et les alcalis. Elle réduit la liqueur de Fehling à chaud. — L'oxalate neutre $(\text{C}^6\text{H}^{13}\text{O}_2)^2.\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$, obtenu en précipitant la base par l'acide oxalique en solution étherée,

cristallise dans l'alcool en paillettes f. à 147°; le *picrate* fond à 108°; grains cristallins jaunes solubles dans l'éther. — Le *chlorhydrate* est hygroscopique; le *chloroplatinate* et le *chloraure* sont en prismes hexagonaux. — La *benzoyldiacétonehydroxylamine* fond à 165°; paillettes blanches, solubles dans l'acétone, et NaOH diluée, insolubles dans l'eau et la ligroïne. — La *phénylthio-urée* $(\text{CH}_3)_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3 \\ \text{Az}(\text{OH}).\text{CS}.\text{AzH}.\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, obtenue en chauffant au bain-marie un mélange équimoléculaire de base et d'isocyanate, se présente sous la forme de cristaux blancs f. à 112°, peu solubles dans les solvants organiques, solubles dans les acides et les alcalis. Elle réduit la liqueur de Fehling à chaud. NaOH bouillante la décompose en régénérant l'oxyde de mésityle. — La réduction de la diacétonehydroxylamine au moyen de l'amalgame de Na, en solution faiblement acide, fournit du *méthyl-1-amino-2-pentanol-4* (Heintz, *Ann., chem.*, t. 183, p. 290). — En oxydant une solution chloroformique bouillante de diacétonehydroxylamine par HgO, on obtient de la *β-nitroso-isopropylacétone* $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{AzO}).\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$, sous forme de prismes blancs solubles dans les solvants organiques qui fondent vers 76° en un liquide bleu, et qui sont doués d'une odeur piquante. — L'oxydation de la triacétonedihydroxylamine fournit dans les mêmes conditions de la *dinitrosodiisopropylacétone* $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{AzO}).\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{C}(\text{AzO}).(\text{CH}_3)_2$. Prismes f. à 133°, peu solubles dans la ligroïne.

La fraction 50-70° obtenue dans l'action de l'hydroxylamine sur l'oxyde de mésityle est constituée par du *triméthyl-1.3.3-dihydroisoxazol*

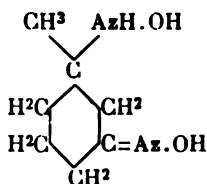


Liquide incolore à odeur douceâtre, bouillant à 52° sous 9 mm., à 164° sous la pression normale. Le *chlorhydrate* cristallise en aiguilles. — HCl et AzO_2Na transforment cette base en un dérivé nitrosé verdâtre.

Oximes stéréo-isomériques de l'oxyde de mésityle. — Dans l'action de l'hydroxylamine sur l'oxyde de mésityle, M. Naegeli a obtenu une oxime bouillant à 94° sous 15 mm. Le chlorhydrate correspondant se prépare en saturant de gaz HCl une solution étherée de l'oxime. Tables quadratiques f. entre 55° et 65°, solubles dans l'alcool, et H₂O. La décomposition de ce sel par Na_2CO_3 , fournit un produit liquide, bouillant à 85° sous 10 mm., soluble

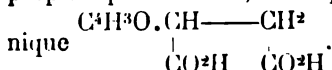
dans les acides et les alcalis, en formant des sels solides dans le dernier cas. Le corps en question n'est pas réducteur; il possède la même formule que l'oxime. Si l'on chauffe le chlorhydrate précédent vers 80°, la masse se solidifie de nouveau, pour ne fondre qu'à 123°; elle fournit alors après décomposition par Na^2CO_3 , une *oxime isomérique*, cristallisée en paillettes blanches f. à 49° et bouillant à 92° sous 9 mm. et à 102° sous 13 mm. Le chlorhydrate f. à 123° s'obtient également lorsqu'on abandonne à elle-même pendant 2 jours une solution de chlorhydrate f. à 65° dans l'alcool absolu, ou lorsqu'on fait agir directement le chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'oxyde de mésityle. (200 gr. d'alcool méthylique, 100 gr. d'oxyde de mésityle, 70 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine). Il cristallise en aiguilles blanches. La β hydroxylamine possède les mêmes propriétés que son isomère.

L'action de l'hydroxylamine sur la méthylcyclohexénone mol. à mol. donne naissance à une oxime f. à 89° qui a été décrite par M. Hagemann, et dont le chlorhydrate f. à 159°. Si l'on emploie 2 mol. d'hydroxylamine libre, on obtient un composé cyclique répondant à la formule



prismes quadratiques f. à 84°, solubles dans l'alcool, l'eau bouillante, les acides et les alcalis. HgO transforme ce corps en un dérivé nitrosé bleu foncé. Cette dernière réaction est caractéristique des hydroxylamine-oximes renfermant un groupe CH^2 en position β par rapport au groupement oxime. P. FREUNDLER.

Sur l'acide furolsuccinique; S. SANDELIN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1119-1122; 23.5.98). — Lorsqu'on fait agir CyK sur l'éther furmalonique, il se fait un nitrile acide, l'ac. β -furol- β -cyano-propionique. Celui-ci, traité par la potasse, donne l'ac. furolsuccinique



L'éther furmalonique $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^5$, a été préparé selon Marekwald, par chauffage du furfurol avec l'éther malonique en présence d'anhydride acétique. C'est un corps cristallin, fus. à 12°, bouillant à 196-197°, sous 29 mm.

L'acide furolsuccinique est facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, insol. dans le benzène. Il fond avec décomp. à 154°. Aucun de ses sels n'a été obtenu à l'état cristallisé.

L'éther méthylique de cet acide est un liquide huileux, bouillant à 162-163°, sous 30 mm.; l'éther éthylique bout à 200°, sous 79 mm.

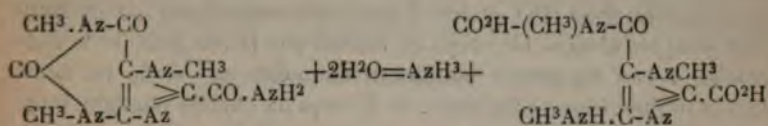
L'aniline, chauffée vers 150°, avec l'acide furolsuccinique, donne l'anile, $C^{14}H^{11}AzO^3$, aiguilles fus. à 152°, sol. dans l'alcool, peu sol. dans l'eau.

L'acide furolsuccinique, chauffé dans le vide, vers 200°, se décompose, en formant divers produits, parmi lesquels on peut isoler l'ac. β -furolpropionique.

H. COPAUX

Sur quelques dérivés de la caféine; Alfred EINHORN et Eduard BAUMEISTER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1138-1141; 23.5.98).

— Les auteurs ont transformé l'amide de l'acide caféine-carbonique en acide caféidine-dicarbonique en traitant la première par un alcali :



Pour effectuer cette réaction, on chauffe une demi-heure à l'ébullition 10 gr. d'amide avec 56 gr. de NaOH à 11 0/0, puis on ajoute 17 gr. de NaOH solide. — Le sel de Na se précipite; on l'essore et on le fait cristalliser dans l'alcool; prismes aciculaires solubles dans l'eau, qui répondent à la formule $C^9H^{10}Az^4O^3Na^2.3H^2O$. Le sel perd 2 mol. H^2O à 120°. — Le sel d'Ag $C^9H^{10}Az^4O^5.Ag^2$ est un précipité gélatineux. — L'acide libre $C^9H^{12}Az^4O^5.H^2O$, obtenu en décomposant le sel de Na par SO^4H^2 concentré, est insoluble dans H^2O . Il fond à 141° et se décompose en caféidine et en CO^2 lorsqu'on le chauffe pendant quelque temps avec H^2O .

La chlorocaféine réagit sur les amines secondaires lorsqu'on chauffe les 2 corps à 180°, en vase clos, avec de l'alcool. — La pipéridylcaféine $C^8H^9Az^4O^2.C^9H^{10}Az$ cristallise dans l'alcool faible en aiguilles f. à 142°, solubles dans HCl dilué, insolubles dans H^2O . — La diéthylaminocaféine $C^8H^9Az^4O^2.C^4H^{10}Az$ se présente sous la forme de petits prismes f. à 109°, insolubles dans H^2O . — La dipropylaminocaféine cristallise dans l'alcool en prismes f. à 95°; mêmes propriétés que la précédente. — La diamylaminocaféine $C^8H^9Az^4O^2.C^{10}H^{23}Az$ fond à 99°,5; aiguilles solubles dans l'alcool et HCl, insolubles dans H^2O . — La dibenzylaminocaféine

$C^8H^8Az^4O^2$. $C^{14}H^{14}Az$ se présente sous la forme d'aiguilles incolores f. à 162° . — La *benzylaminocaféine* $C^8H^8Az^4O^2$. C^7H^8Az s'obtient en chauffant 5 gr. de chlorocaféine avec 5 gr. de benzylamine et 25 gr. d'alcool, à 180° pendant, 9 heures. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles f. à 231° , insolubles dans H^2O .

P. FREUNDLER.

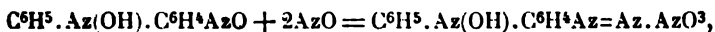
Sur un nouveau produit d'oxydation de la théobromine; H. CLEMM (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1450-1453; 27.6.98). — L'oxydation de la théobromine au moyen de HCl et $KClO^3$, fournit un acide *oxydiméthylurique-3.7* analogue à l'acide oxy- β -diméthylurique que M. Fischer a obtenu en oxydant l'acide β -diméthylurique par le même procédé. — Cette oxydation s'effectue de la façon suivante : on introduit peu à peu 2,5 p. de $KClO^3$ dans une émulsion de 5 p. de théobromine dans 8 p. HCl ($d=1,19$) et de 15 p. H^2O chauffée à 50° . — Après refroidissement, l'acide oxydiméthylurique cristallise sous forme de paillettes, f. avec décomposition vers $201-203^\circ$, peu solubles dans H^2O et les dissolvants organiques froids, solubles dans les alcalis. Ce corps ne fournit pas la réaction de la murexide. L'eau de baryte bouillante dédouble cet acide en acide inésoxalique et en méthylurée. — Lorsqu'on chauffe pendant longtemps l'acide oxydiméthylurique-3.7 avec H^2O , on le transforme en un isomère, l'acide *iso-oxydiméthylurique 3.7*, $C^7H^{10}Az^4O^5$, qui cristallise en prismes clinorhombiques, solubles dans H^2O et qui fond en se décomposant vers 204° . Cet acide se dissout facilement dans les acides minéraux et les alcalis. La baryte bouillante le dédouble en acide mésoxalique et en méthylurée. P. FREUNDLER.

Sur l'action des carbures nitrosés sur l'acide sulfurique concentré; Eug. BAMBERGER, H. BUSDORF et H. SAND (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1513-1522; 27.6.98). — SO^4H^2 concentré réagit instantanément sur le nitrosobenzène à 0° ; si l'on étend d'eau le produit brut, on obtient un précipité jaunâtre qui cristallise dans l'alcool bouillant en paillettes bronzées. Ce corps répond à la formule $C^{12}H^{10}Az^2O^2$. Il fond vers 152° en se décomposant brusquement et se dissout facilement dans le chloroforme et l'acétone à chaud; il est peu soluble dans le benzène, l'éther et la ligroïne et insoluble dans H^2O . — Les réducteurs le transforment en p.-aminodiphénylamine, aussi les auteurs lui attribuent-ils la formule d'une *p.-nitrosodiphénylhydroxylamine* C^6H^5 . $Az(OH)$. C^6H^5 . AzO . — Cette nitrosodiphénylhydroxylamine possède des propriétés acides; elle se dissout avec une coloration rouge foncé dans les

alcalis et les carbonates alcalins et forme des *sels d'Ag* et de *Pb* insolubles. — SO^2 la transforme en un mélange de p.-aminodiphénylamine et d'acide p.-aminodiphénylamine-sulfonique



— Le *dérivé monocétylé* $\text{C}^{12}\text{H}^9(\text{COCH}^3).\text{Az}^2\text{O}^2$ cristallise en paillettes jaune foncé f. entre 146 et 157° , solubles dans les dissolvants organiques. L'action du chlorure de l'acide benzènesulfonique sur la nitrosodiphénylhydroxylamine donne naissance à un produit qui cristallise en aiguilles orangées f. à 136° et dont la nature n'a pas encore été déterminée. — Le bioxyde d'azote transforme la nitrosohydroxylamine en un nitrate de diazonium.

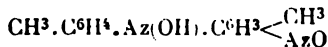


aiguilles jaunâtres qui détonent à chaud et que l'alcool bouillant transforme en diphénylamine. — Le produit de copulation avec le β -naphтол fond à 165° ; poudre noirâtre. Ces réactions montrent que l'action de SO^4H^2 sur le nitrosobenzène est une sorte d'aldolisation

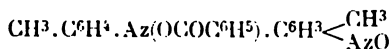


Les homologues du nitrosobenzène se comportent de même à condition que la position para soit libre.

La p.-nitroso-di-o.-tolylhydroxylamine



dérivée de l'o.-nitrosotoluène, se présente sous la forme d'aiguilles jaunes peu solubles dans l'eau et la ligroïne, solubles dans l'alcool et dans les alcalis en rouge foncé. Elle renferme 1 mol. H^2O et se décompose vers 130° . — Le *dérivé benzoylé*



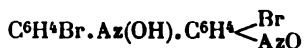
fond à 182° ; aiguilles brillantes solubles dans le benzène, peu solubles dans les autres dissolvants organiques. La réduction de l' α -nitrosoditolylhydroxylamine fournit de la p.-aminoditolylamine $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3).\text{AzH}^2$; prismes incolores f. à 61° ; les solutions des sels de cette base sont colorées en rouge par AzO^2Na , en violet par FeCl^3 , en rouge par CaOCl^2 . Le sulfate et le chlorhydrate sont peu solubles dans H^2O . Le *dérivé acétylé* $\text{C}^6\text{H}^4.(\text{CH}^3)\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3).\text{AzH}.\text{COCH}^3$ cristallise en paillettes

nacrées f. à 122°,5 solubles dans le benzène. La combinaison avec l'aldéhyde salicylique

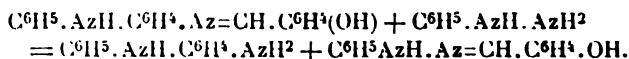


se présente sous la forme de paillettes jaune d'or solubles dans les dissolvants organiques et les alcalis concentrés.

La *p.-nitroso-di-o.-dibromodiphénylhydroxylamine*



cristallise en aiguilles soyeuses, jaune d'or, f. avec décomposition vers 118-123°, solubles dans les alcalis et SO^4H^2 en rouge foncé, dans l'alcool, l'acide acétique et le benzène, peu solubles dans la ligroïne. — Le dérivé acétylé $\text{C}^6\text{H}^4\text{Br}.\text{Az}(\text{OCOCH}^3).\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}(\text{AzO})$ fond à 145° avec décomposition; prismes grenats solubles dans le benzène, l'alcool et l'acide acétique. — L'*o.-bromonitrosobenzène* cristallise en lamelles incolores f. à 98° en un liquide verlatre. — La *p.-aminodibromodiphénylamine* obtenue par réduction de l'hydroxylamine, f. à 90°; aiguilles dures solubles dans la ligroïne. Le chlorhydrate et le sulfate sont peu solubles dans H^2O . FeCl^3 colore leur solution en rouge, CaOCl^2 en brun rougeâtre. — Le produit de décomposition de l'hydroxylamine par la chaleur, se dissout dans l'alcool en bleu intense. — L'action de SO^4H^2 sur le *p.-bromonitrosobenzène* donne naissance, non pas à un isomère des précédents, mais à une bromonitrosodiphénylhydroxylamine $\text{Br}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}(\text{OH}).\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzO}$, par suite d'une réaction secondaire (réduction); poudre jaunâtre f. avec décomposition vers 154°, solubles dans les alcalis en rouge, dans H^2O , l'alcool et l'acide acétique, peu solubles dans les autres dissolvants organiques. — Ce corps fournit par réduction une bromo-*p.-aminodiphénylamine* dont le sulfate est peu soluble dans H^2O . — La phénylhydrazine réagit sur la combinaison d'aldéhyde salicylique et de *p.-aminodiphénylamine* suivant l'équation :



De même avec la *p.-nitrophénylhydrazine*, on obtient la *p.-nitrophénylhydrazone de l'aldéhyde salicylique*, aiguilles rougeâtres f. à 223°, solubles dans l'alcool, peu solubles dans le benzène.

P. FREUNDLER.

Sur quelques combinaisons doubles de cétones aromatiques et d'acide orthophosphorique; A. KLAGES et Paul ALLENDORFF (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1298-1302; 13.6.98). — L'acétophénone s'unit directement à l'acide phosphorique concentré en donnant naissance à la combinaison $C^6H^5.CO.CH^3 + H^3PO^4$. Il suffit pour cela de mélanger des quantités équimoléculaires des 2 substances. La cétone se dissout d'abord, puis la masse se solidifie brusquement avec un notable dégagement de chaleur. On purifie ensuite le produit par une cristallisation dans l'éther. — L'acide phosphorique forme des combinaisons analogues avec d'autres méthylcétones aromatiques, et même avec des thiétones. Tous ces corps sont décomposés par H^2O et l'alcool; ils se détruisent également lorsqu'on cherche à les distiller. — La combinaison avec l'acétophénone cristallise dans l'éther en longues aiguilles f. à 90° . — Celle avec l'acétyl-p.-xylène (Eb. 112° sous 18 mm., 233° sous 760 mm.) $CH^3.C^6H^4.CO.CH^3.PO^4H^3$ se présente sous la forme d'aiguilles f. à 83° , peu solubles dans l'éther. — En chauffant ce corps pendant un temps assez long, on obtient du p.-xylène en quantité notable. — La combinaison d'acide phosphorique et d'acétylpseudocumène $C^{11}H^{10}O.H^3PO^4$ cristallise en paillettes f. à 113° , peu solubles dans l'éther froid. — Celle avec l'acétothiène $C^6H^5.SO.CH^3H^3PO^4$, f. à 96° , se dissout facilement dans l'éther. — Les méthylcétones aromatiques renfermant un méthyle en position 1.2 par rapport au groupement CH^3CO , ne paraissent pas s'unir à l'acide phosphorique.

P. FREUNDLER.

Capacité de réaction des sels d'ammonium organiques; J. TAFEL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1152-1154; 23.5.98). — Certains groupements atomiques, introduits dans la molécule de corps non-électrolytes, présentent des réactions particulièrement manifestes. Le but de ce travail est de déterminer jusqu'à quel point cette capacité de réaction est influencée, lorsque ces groupes appartiennent à une molécule ionisable, sans toutefois participer directement à la formation des ions. L'exemple le plus favorable est celui des sels d'ammonium, parce que ce sont des électrolytes complets, ne se dissociant pas en non-électrolytes.

Les sels de phényltriméthylammonium sont d'une indifférence complète envers Cl et Br; par contre, le nitrate est nettement transformé, par AzO^3H , en dérivé mononitré. L'indifférence envers les halogènes est d'autant plus frappante que l'aniline, la méthyl et la diméthylaniline sont facilement chlorées ou bromées dans le noyau, en présence des acides. L'auteur explique cette facilité de

réaction par une dissociation des sels d'aniline en amines libres non-électrolytes. Les sels de phénylammmonium, au contraire, sont des électrolytes complets, non décomposables à basse température en amine et chlorure ou bromure de radical alcoolique et sont, par suite, inaccessibles à la substitution de Cl ou Br.

Une explication différente découle des recherches de Bamberger. Selon lui, l'accès au noyau benzénique des groupes nitré, sulfoné et surtout des halogènes est facile pour les groupes amidés; il est encore possible dans la molécule $C^6H^5 \cdot AzH(CH^3)^2Cl$, mais ne l'est plus du tout dans les sels quaternaires. La nitration nette du nitrate de phényltriméthylammonium rend néanmoins cette explication douteuse.

L'action de Br sur la liaison éthylénique a été étudiée par M. Brendler dans le bromure d'allyltriéthylammonium. Il se fait une addition de Br, en certaines circonstances, mais cette addition tend à disparaître, à l'état dissocié, en solution aqueuse.

D'après les recherches personnelles de l'auteur, le bromure d'allyltriéthylammonium, en solution très étendue, est précipité par l'eau de Br avec formation de perbromure de dibromopropyltriéthylammonium qui perd du brome à l'air et donne le tribromure correspondant $(C^3H^5Br^2)(C^3H^5)^3AzBr^3$. Ce corps jaune est décoloré brusquement à une douce chaleur et se transforme en bromure simple $(C^3H^5Br^2)(C^3H^5)^3AzBr$.

Aucune différence dans la capacité d'addition de Br et Cl à une liaison éthylénique n'a pu être constatée dans le sens indiqué au début.

H. COPAUX.

Formation directe de la diméthylaniline avec l'iodobenzène et la diméthylamine; B. MENSCHOUTKINE junior (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 737; 1897, fasc. 9). — On sait que les dérivés halogénés aromatiques dont l'halogène est fixé à un C du noyau ne font pas facilement la double décomposition; cependant, en présence de bases fortes comme la diméthylamine ou la pipéridine, ils peuvent donner des dérivés d'anilines par une réaction semblable à celle de Hofmann dans la série saturée. L'auteur a obtenu de cette façon la diméthylaniline, F. 2°, Eb. 192, qui donne des chlorhydrate, bromhydrate et iodhydrate cristallisés. Les deux premiers ont un point de fusion très bas qui n'a pas encore été déterminé exactement, à cause de leur facile liquéfaction à l'air. Jusqu'ici les sels de diméthylaniline n'avaient été obtenus qu'à l'état sirupeux et étaient inconnus à l'état cristallisé. La réaction

de l'iodobenzène et de la diméthylamine est très complexe et les iodhydrates obtenus répondent par leur complexité aux combinaisons moléculaires des iodhydrates avec les amines décrites par Roudnef.

A. CORVISY.

Action de la phénylhydroxylamine sur l'aniline et sur l'acide sulfurique en présence d'alcool; Eug. BAMBERGER et Jan LAGUTT (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1500-1508; 27.6.98). — Lorsqu'on chauffe au bain-marie pendant 24 heures un mélange de phénylhydroxylamine (100 gr.), d'alcool absolu (2,400 gr.) et d'acide sulfurique concentré (50 cc.), on obtient les produits suivants : azoxybenzène (14 gr.); p-phénétidine (15^{gr},8); o-phénétidine (8 gr.); p-aminophénol (3^{gr},5); o-aminophénol (3^{gr},5); aniline (4 gr.); nitrophénol, phénol, etc. (traces). — A froid, on n'obtient que de l'azoxybenzène, de l'aniline et du p-aminophénol. — Dans une autre expérience, on a chauffé au bain-marie, pendant 1 h. 1/2, 30 gr. de phénylhydroxylamine avec 660 gr. d'alcool absolu renfermant 20 gr. de gaz HCl. Le produit de la réaction était constitué par un mélange d'azoxybenzène (2^{gr},9), de p-phénétidine (10^{gr},4), d'o-phénétidine (4^{gr},2), de p-chloraniline (9^{gr},3), d'o-chloraniline (2^{gr},4) et de matières colorantes en petite quantité. Dans aucun cas on n'a pu isoler le composé $C^6H^5.AzH.OC^2H^5$.

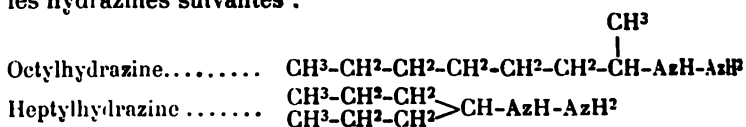
Les auteurs ont étudié ensuite l'action de l'aniline sur la phénylhydroxylamine. — Une solution de 75 gr. de phénylhydroxylamine dans 100 gr. d'aniline a été introduite peu à peu dans une solution de chlorhydrate d'aniline (105 gr.) dans 130 gr. d'aniline, chauffée à 130°. Au bout de 1 heure, la phénylhydroxylamine avait disparu et la masse renfermait les produits suivants : azoxybenzène (17 gr.); matières colorantes diverses (19 gr.); sulfate de benzidine (10 gr.); sulfate de p-aminodiphénylamine (8^{gr},6); o-aminodiphénylamine (6^{gr},4); chloraniline (traces). Dans un autre essai, on a obtenu également du p-aminophénol.

Parmi les produits de la décomposition spontanée de la nitroso-phénylhydroxylamine, M. Bamberger a isolé du diphenyle en petite quantité.

P. FREUNDLER.

Sur l'oxydation des menthyl-, octyl- et heptylhydrazines; N. KIJNER (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 745; 1897, fasc. 9). — L'auteur a montré (*Bull.*, t. 16, p. 1843) que l'oxydation de la menthylhydrazine par le ferri-cyanure de K fournit du menthane $C^{10}H^{20}$; il a reconnu depuis que ce carbure, purifié avec AzO^3H

fumant, est absolument inactif. — Il a soumis ensuite à l'oxydation les hydrazines suivantes .

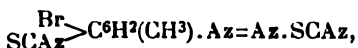


Ces corps furent obtenus par le procédé donné par l'auteur : action de Ag^2O sur les bromamines correspondantes. — Dans l'oxydation de l'octylhydrazine par le ferri-cyanure en sol. alc., il se forme l'octane normal, Eb. 123-124°; $d_0^0 = 0,7188$. — L'heptylhydrazine, dans les mêmes conditions, fournit l'heptane normal, Eb. 98-99°; $d_0^0 = 0,6985$.

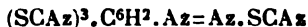
A. CORVIST.

Sur les sulfocyanures de diazonium halogénés et sur leurs transformations isomériques ; Benno HIRSCH (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1253-1268; 23.5.98). — L'auteur a montré précédemment, en collaboration avec M. Hantzsch, que dans certaines conditions, le sulfocyanure de *p*-chlorodiazobenzène $\text{Cl.C}^6\text{H}^4.\text{Az}=\text{Az}.\text{SCAz}$ se transforme dans son isomère $\text{CAzS.C}^6\text{H}^4.\text{Az}=\text{AzCl}$. — Ces sulfocyanures et leurs isomères sont en général des corps peu stables, doués d'une coloration jaunâtre qui disparaît en solution. — Les dérivés di et trihalogénés sont plus stables, plus colorés et moins solubles dans H^2O . — Pour préparer ces corps, il est nécessaire de partir de produits absolument purs. — Le sulfocyanure de *p*-chlorodiazobenzène $\text{ClC}^6\text{H}^4\text{Az}=\text{AzSCAz}$ s'obtient à l'état de pureté en mélangeant à froid (—8°) des solutions dans l'alcool absolu de chlorure de *p*-chlorodiazobenzène (8 gr.) et de sulfocyanure de K (4^{gr}, 4). On filtre le précipité de KCl et on ajoute de l'éther anhydre au liquide alcoolique jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus rien. Poudre amorphe, soluble dans l'alcool. — Si l'on effectue la réaction à 18°, on obtient l'isomère $\text{CAzS.C}^6\text{H}^4.\text{Az}=\text{Az}.\text{Cl}$ sous forme de paillettes nacrées, solubles dans H^2O . — Le sulfocyanure de *p*-bromodiazobenzène, préparé d'une façon analogue, constitue une masse jaune, amorphe, soluble dans H^2O et très hygroscopique. — Le bromure isomérique $\text{CAzS.C}^6\text{H}^4.\text{Az}=\text{Az}.\text{Br}$ cristallise en paillettes blanchâtres, solubles dans l'alcool et H^2O , insolubles dans l'éther. Il détone à des températures qui varient entre 94 et 101°. — Le sulfocyanure d'*o*-chlorobenzène est jaune foncé; il détone à 46° et son isomère à 105°. — Le dérivé *mé*ta cristallise en aiguilles jaunes très hygroscopiques qui détonent sans s'isomériser. Le sulfocyanure de dibromo-3.5-*p*-diazotoluène

$\text{CH}^3.\text{Br}^2\text{C}^6\text{H}^2\text{Az}=\text{Az}.\text{SCAz}$ constitue une masse cristalline orangée qui se décompose sans détoner, vers 40-50°. L'alcool le détruit rapidement. Ce sel fournit deux produits d'isomérisation, l'un

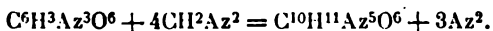


sous forme d'une poudre jaune qui détone à 58° et qui est presque insoluble dans H^2O ; l'autre en cristaux jaunes détonant à 94°, dont la nature n'a pas été déterminée. — Le *sulfocyanure de tribromodiazobenzène* $\text{Br}^3\text{C}^6\text{H}^2\text{Az}=\text{Az}.\text{SCAz}$ est cristallisé en aiguilles rouges qui détonent avec la plus grande facilité; il s'isomérisé également très vite lorsqu'on le laisse en contact avec de l'alcool à -8°; le sel $\text{SCAz}.\text{Br}^3\text{C}^6\text{H}^2\text{Az}=\text{AzBr}$ est jaune et également peu stable. — Si l'on traite le sulfate de tribromodiazobenzène par un excès de sulfocyanure de K, on obtient le composé



sous la forme d'une poudre amorphe d'un jaune très intense, qui détone seulement vers 80°. Il est soluble dans AzO^3H concentré. H^2O et l'alcool le décomposent rapidement. P. FREUNDLER.

Sur l'action du diazométhane sur quelques nitramines et sur les dérivés nitrés aromatiques; John Leathart HEINKE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1395-1400; 13.6.98). — Le diazométhane ne réagit pas sur les dérivés nitrés suivants : nitrométhane, nitrobenzène, nitrotoluène, p. bromonitrobenzène, bromodinitrobenzène. — Il réagit par contre sur les dérivés trinitrés, soit en se fixant directement, soit en donnant naissance à des dérivés méthylés. Ainsi avec le trinitrobenzène, on peut représenter la réaction par l'équation suivante :



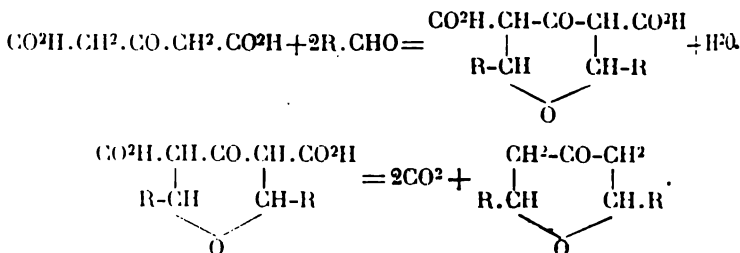
Le diazométhane réagit sur la nitro-uréthane en solution éthérée en donnant de l'azote et de la méthylnitramide. Il réagit également sur la nitramide en donnant naissance à des quantités égales de diméthylnitramide solide et d'un produit liquide $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{AzO}^4$, bouillant à 110-112°, doué d'une odeur assez agréable; la potasse alcoolique transforme ce corps en carbonate.

Trinitrobenzène symétrique. — On introduit ce dernier finement pulvérisé dans une solution aqueuse de diazométhane. Il se dégage de l'azote, et on obtient un précipité rouge qui cristallise dans l'acide acétique en tables rhombiques f. avec décomposition

vers 195°, insolubles dans H^2O , et la ligroïne, peu solubles dans l'éther et le chloroforme, facilement solubles dans l'alcool, l'acétone, le benzène et le nitrobenzène. — Ce corps présente la réaction de Liebermann; les acides et les alcalis (KOH alcooliques) le dédoublent en une base $C^{10}H^{10}Az^4O^4$, qui cristallise dans l'alcool dilué ou H^2O bouillante en table f. à 165°. Cette base est décomposée par les alcalis à l'ébullition. Elle fournit un sel de K, un azotate et un chlorhydrate cristallisés. — Le diazométhane réagit de même sur le trinitrotoluène symétrique en donnant naissance à un produit $C^{10}H^{11}Az^5O^6$, qui cristallise dans l'acide acétique en aiguilles jaunes f. à 177°. — Avec le chlorure de picryle, la réaction est énergique. Le produit a pour formule $C^9H^8Az^5O^6Cl$; il cristallise en aiguilles jaunes f. à 177°, solubles dans les dissolvants organiques sauf la ligroïne, insolubles dans H^2O . HCl et l'alcool le transforment dans la base $C^9H^7ClAz^4O^4$; aiguilles jaunâtres f. à 180°, solubles dans H^2O et l'alcool. Les sels sont bien cristallisés. Le dérivé acétylé f. à 157°; aiguilles blanches solubles dans H^2O . — Avec l'acétate du trinitrophénol, on obtient une combinaison $C^9H^8Az^5O^6(COCH^3)$, qui cristallise en prismes hexagonaux jaunes f. à 144°, solubles dans la plupart des dissolvants. La solution alcaline de ce corps décolore $KMnO^4$.

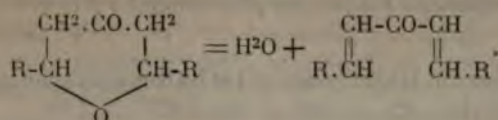
P. FREUNDLER.

Sur les dérivés de la tétrahydropyrone; P. PETRENKO-KRITSCHENKO (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1508-1513; 27.6.98). — Les aldéhydes aromatiques réagissent facilement sur l'éther ou l'acide acétonedicarbonique en donnant naissance à des produits intermédiaires peu stables, qui perdent eux-mêmes de l'acide carbonique en se transformant en dérivés tétrahydropyroniques :

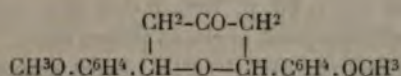


La stabilité de ces dérivés pyroniques est assez variable. Si les radicaux R représentent des groupes CH^3 , C^2H^5 , OCH^3 , C^6H^5 , cette stabilité est assez grande. Mais si le radical aldéhydique renferme un groupement électropositif Cl , AzO^2 , etc., le dérivé pyronique se

transforme instantanément en une cétone non saturée, à chaîne ouverte :

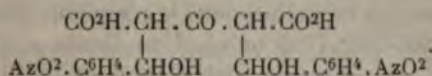


La diméthoxydiphényltétrahydropyrone



s'obtient en saturant de gaz HCl un mélange d'acide acétone dicarboxique (1 mol.), d'aldéhyde méthylsalicylique et d'acide acétique. Le produit est dissous dans Na²CO³ et précipité par HCl. On obtient ainsi l'*acide dicarboxique* correspondant dont la solution alcoolique est colorée en rouge par FeCl³, et qui perd CO² à la température du bain-marie. — La diméthoxydiphényltétrahydropyrone elle-même, cristallise en paillettes blanches f. à 173°, insolubles dans H²O, peu solubles dans l'alcool et la ligroïne, assez solubles dans le benzène. — L'anhydride acétique bouillant ou simplement l'alcool et HCl la transforme dans la cétone non saturée CH³O.C⁶H⁴.CH=CH.CO.CH=CH.C⁶H⁴.OCH³; paillettes jaunâtres f. à 123°, solubles dans l'alcool, insolubles dans H²O. — Le *tétrabromure* C¹²H¹⁰O³Br⁴ fond à 174°; masse cristalline soluble dans le chloroforme, peu soluble dans l'alcool.

La condensation de l'acide acétone dicarboxique avec l'aldéhyde p.-nitrobenzoïque, en présence d'acide acétique et de gaz HCl, donne naissance à l'*acide*



soluble dans l'alcool (coloration rouge par FeCl³), insoluble dans H²O. Chauffé au bain-marie, cet acide se transforme en *di-p.-nitrobenzylidène-acétone* AzO².C⁶H⁴.CH=CH.CO.CH=CH.C⁶H⁴.AzO²; cristaux jaunes f. à 254°, solubles dans l'anhydride acétique, peu solubles dans les autres solvants usuels. — Le *tétrabromure* C¹²H¹⁰Az²O³Br⁴, cristallise dans l'acide acétique en paillettes blanches f. à 239°, peu solubles dans les liquides organiques. — La même di-p.-nitrobenzylidène-acétone s'obtient également en condensant l'aldéhyde p.-nitrobenzoïque avec l'acétone en présence de NaOH. — Avec l'aldéhyde m.-nitrobenzoïque et l'aldéhyde m.-

chlorobenzoiïque, on obtient pareillement les cétones non saturées correspondantes qui fondent respectivement à 239 et à 129°.

P. FREUNDLER.

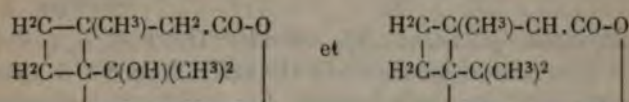
**Recherches sur les terpènes et les huiles essentielles; O. WÄL-
LACH** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 300, p. 259 à 277; 18.4.98). — I. SUR L'AC.
PULÉGÉNIQUE. — Cet isomère des ac. campholénique et fénolénique
est produit par l'action des alcalis sur le dibromure de la pulégone
 $C^{10}H^{16}OBr^2$ [*Bull.* (3), t. 16, p. 798]. Il doit être purifié par distill.
dans le vide immédiatement après sa préparation. — L'hydrochloro-
pulégénate de méthyle $C^{10}H^{16}Cl^2O^2$, décrit précédemment, étant
traité au B.-M. par Na et le méthanol, fournit le *pulégénate de*
méthyle $C^{10}H^{15}O^2CH^3$ qui distille à 89-90° (par 10 mm.); mais en
même temps il y a saponification partielle et form. d'une *lactone*
 $C^{10}H^{16}O^2$, isom. avec l'ac. pulégénique. Après saturation de la liq.
alcaline par SO^4H^2 , il se sépare une huile qui, après qu'on a isolé
l'éther méthylique, distille entre 125 et 149° et ne se dissout qu'en
partie dans CO^3Na^2 . La partie insoluble distille à 125-127° (15 mm.),
c'est la lactone. La partie sol. dans CO^3Na^2 fournit, après satura-
tion par SO^4H^2 , un acide passant à 146-147° (15 mm.) et à 256-260°
(760 mm.). $D = 0,9955$; $n_D = 1,47547$, c.-à-d. à peu près comme
l'ac. pulégénique, mais s'en distinguant par son *amide* $C^{10}H^{17}OAz$
qui est en aiguilles f. à 152° au lieu de 121°.

Lorsqu'on ajoute une sol. de $BrOK$ à une sol. concentrée d'ac.
pulégénique dans la potasse, il se sépare une huile qui constitue
une *lactone bromée*. Celle-ci, bouillie avec une sol. de CH^3ONa ,
fournit une *lactone* $C^{10}H^{14}O^2$; la sol. séparée de $NaBr$, est privée
de CH^4O par un courant de vapeur et le résidu est épuisé par
l'éther qui dissout la cétone. Celle-ci, la *pulégénolide*, distille à
128-131° (15 mm.) et cristallise dans le récipient. Elle fond à 44-
45° et dist. à 265-268° (760 mm.). Une ébullition prolongée avec
 KOH la transf. en *oxycide* $C^{10}H^{16}O^3$, dont le sel de K est très
soluble et donne avec AzO^3Ag , le sel $C^{10}H^{15}O^3Ag$. La pulégéno-
lide est une *lactone non saturée*; elle ne fixe pas Br^2 et se distingue
ainsi du composé $C^{10}H^{14}O^2$, fourni par le tribromure de carvone
[*Bull.* (3), t. 14, p. 1838].

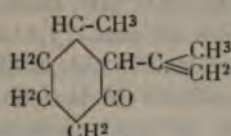
L'auteur a fait connaître précédemment une *oxylactone* $C^{10}H^{16}O^3$,
fus. à 129°, obt. en oxydant l'ac. pulégénique par MnO^4K . Si l'on
envisage cette oxylactone comme $C^9H^{15}(OH)\begin{smallmatrix} CO \\ | \\ O \end{smallmatrix}$, elle doit don-
ner, par l'action de PCl^5 , le dérivé $C^9H^{15}Cl\begin{smallmatrix} CO \\ | \\ O \end{smallmatrix}$ et celui-ci, par

élimination de HCl, la pulégénolide. L'expérience a confirmé cette prévision. L'auteur a constaté en outre que la lactone bromée obt. par l'action de BrOK sur l'ac. pulégénique, fournit l'oxylactone, fus. à 129°, par l'action de Ag²O humide. L'ac. pulégénique étant $\text{H}^2\text{C}-\text{C}(\text{CH}^3)-\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$

$\text{H}^2\text{C}-\text{C}(\text{CH}^3)-\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$, l'auteur représente l'oxylactone $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^3$ et la pulégénolide par les formules



II. SUR UNE PULÉGONE SYNTHÉTIQUE. — Quoique la pulégone puisse être dédoublée en méthylhexanone et acétone [Bull. (3), t. 16, p. 998], celle qui se produit par condensation entre ces deux produits ne lui est pas identique, mais isomérique [Bull. (3), t. 16, p. 1977; t. 18, p. 894]. L'auteur assigne à cet isomère la constitution

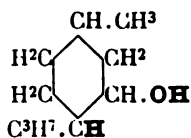
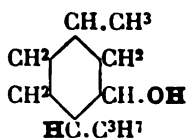


(*ortho-isopulégone*), la pulégone elle-même renfermant le terme $\text{C}=\text{C}(\text{CH}^3)^2$. Il s'appuie, pour cette conclusion, sur la difficulté de régénérer l'acétone par dédoublement; sur la stabilité de la liaison éthylénique; enfin sur son oxydation par MnO⁴K qui paraît donner comme premier produit un *ac. cétonique* très instable qui n'a pu être isolé, mais qui donne, par l'action de BrONa, du bromoforme et un acide cristallisé ayant les propriétés de l'*ac. méthylpimélique*.

ED. WILLM.

Sur les isoméries *cis*-, *trans*- dans la série du menthol; O. WALLACH et D. E. WERNER (*Lieb Ann. Ch.*, t. 300, p. 278 à 285; 18.4.98).—Wallach a montré que dans la réduction de la menthonoxime gauche, il se forme une menthylamine gauche, tandis que la menthone fournit, outre cette amine gauche, une menthylamine droite par l'action du formiate d'ammonium [Bull. (3), t. 12, p. 191]. La menthylamine g est *transf.* en *menthol* g par AzO³H, tandis que la menthylamine d fournit beaucoup de *menthène*; le menthol de

doit donc être plus apte que le **g** à perdre H^2O ; cette différence s'explique par les formules :

Menthol **d** ou *cis*.Menthol **g** ou *trans*.

Menthylamine g ou trans. Eb. 209-210°; $D = 0,86$; $n_D = 1,4658$ à 20°. — L'urée correspondante $C^{10}H^{19}AzH.CO AzH^2$ f. à 134-136°, mais reste longtemps oléagineuse. La *menthylphénylcarbamide* $C^{10}H^{19}AzH.CO.AzHC^6H^5$, obt. par la menthylamine et le carbanil, ne se concrète aussi que difficilement. Crist. dans l'alcool, elle f. à 140-141°. — Le *nitrite* $C^{10}H^{19}AzH^2.AzO^3H$ se décomp. par la chaleur en *menthol g*, eau et Az^2 . — L'action de AzO^3Na sur les menthylamines secondaires, dissoutes dans HCl , donne les dér. nitrosés, distillables avec la vapeur d'eau et dans le vide. — *Menthylméthylnitrosamine* $C^{10}H^{19}Az(AzO).CH^3$. Huile jaune, plus légère que l'eau. Eb. 145-146° (18 à 20 mm.). La *nitrosamine* de la *base éthylée* crist. dans le méthanol en aig. incol., f. à 52-53°; Éb. 155-156° (22 mm.). La *nitrosamine* de la *base propylée* (norm.) est une huile dist. à 159-161° (20 mm.). Celle de la *base isobutylique* crist. en aig. f. à 52-53°; Éb. 160-161°. — Chauffée avec un excès de CH_3I , la menthylamine **g** fournit l'*iodure de menthyltriméthylammonium* $C^{10}H^{19}Az(CH_3)^3I$ qui crist. en crist. volumineux incol., f. à 190° et qui donne un *triiodure* f. à 117-118°. — L'*hydrate* $C^{10}H^{19}Az CH_3^3OH$ est une masse cristalline très hygroscopique qui se dédouble par la dist. dans le vide en *triméthylamine*, eau et *menthène* ($D = 0,811$; $n_D = 1,45209$; $[\alpha]_D = +89,307$).

Menthylamine d ou cis. — On ne l'obtient que par cristall. fract. des formylmenthylamines **g** et **d** préparées par l'action de HCO^2AzH^4 sur la menthone (10 gr. menthone et 12 gr. formiate pendant 2 jours à feu nu). Après avoir débarrassé de la menthone, par un courant de vap. d'eau, l'huile qui surnage la couche aqueuse, on la dist. dans le vide. La majeure partie passe à 165-175° (20 mm.) et se concrète lentement ou par contact avec un peu d'éther anhydre, puis on fait cristalliser la partie solidifiée dans l'éther. C'est la formylmenthylamine **d** qui f. à 117-118°; le composé **g** est plus soluble. La *menthylamine d*, mise en liberté, bout à 207-208°; $D = 0,857$; $n_D = 1,45940$.

La *menthylurée d* fond à 155-156°. La *menthylphénylurée d*

crist. dans l'alcool en fines aiguilles f. à 177-178°. — L'iodure de *menthyltriméthylammonium* **d** fond à 160-161°. L'hydrate corr. se comporte comme le composé **g**. — L'action de AzO^2H sur la menthylamine **d** donne, comme on l'a dit, du *menthène* (**b**. à 164-165°; $D = 0,8175$; $[\alpha]_D = +53^{\circ},44$) accompagné de menthol et de menthone.

ED. WILLM.

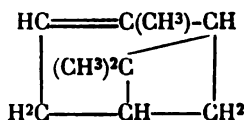
Sur un nouveau camphre, la pinocamphone; O. WALLACH et J. A. SMYTHE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 300, p. 286 à 293; 18.4.98). — La *pinylamine* $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{AzH}^2$ obt. par réduction du nitrosopinène [*Bull.* (2), t. 10, p. 447] donne, par AzO^2H , un alcool $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{OH}$, et celui-ci, par oxydation, une cétone $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}$ (t. 12, p. 190). L'alcool est le *pinocarvéol* et la cétone la *pinocarvone*. Cette dernière fournit très facilement une *semicarbazone* $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Az. AzH. COAzH}^2$, fus. à 204° et cristallise mal. — O. Wallach a déjà signalé dans la réduction du nitrosopinène, à côté de l'amine, une cétone isomérique du camphre.

Les aut. spécifient les conditions pour obtenir le meilleur rendement de cette *pinocamphone* (20 0/0 du nitrosopinène) et font connaître ses propr. Son odeur est térébenthinée et rappelle à chaud celle de la menthe. Elle bout à 211-213° (760 mm.); $D = 0,959$; $n_D = 1,47273$. Sa *semicarbazone* f. à 199-200°. Son *oxime* $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{AzOH}$ crist. en tables de plusieurs centim., f. 86-87°, et se volatilise avec la vap. d'eau. La pinocamphone est saturée comme le camphre. — Le *pinocamphéol* $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{OH}$, isom. du bornéol, s'obt. en ajoutant peu à peu 16 gr. Na à 18 gr. de pinocamphone dans 180 gr. d'éther aqueux. C'est un liq. épais, b. à 218-219°; $D = 0,9655$; $n_D = 1,48612$ à 20°. Traité par le carbanil, il donne la *phényluréthane* $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{O. COAzHC}^6\text{H}^5$ est sol. dans l'alcool et f. à 98°.

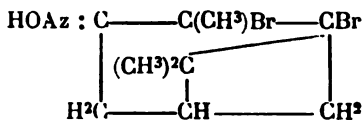
Pinocamphonitrile $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{Az}$. — Se forme en petite quantité par l'action de SO^4H^2 , H^2O sur la pinocamphoronoxime; c'est une huile volatile avec la vap. d'eau. La pinocamphone est la première cétone isom. du camphre qui ait jusqu'à présent fourni un nitrile. L'étude de ce nitrile se poursuit.

Réduction du bromure de nitrosopinène. — Le prod. obtenu par l'action de Zn et de l'ac. acétique étant distillé avec la vap. d'eau, fournit une huile ayant l'odeur de la carvone et les propr. d'une cétone, donnant une *oxime* $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{AzOH}$, en aiguilles f. à 113-114°. La cétone en question est donc *isomérique* avec la pinocamphone, et probablement identique avec la *dihydrocarvone inactive*. Elle est accompagnée d'une *amine* dist. à 217-220°, de $D = 0,918$, différente de la pinylamine et de la bihydrocarvylamine.

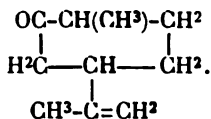
— Les auteurs pensent que la formule proposée par Tiemann pour le pinène [*Bull.* (3), t. 18, p. 929] ne permet pas de se rendre compte des faits ci-dessus et proposent la suivante :



La réduction du bromonitrosopinène



conduit à la bihydrocarvone



ED. WILLM.

Sur la fénone; O. WALLACH [*Lieb. Ann. Ch.*, t. 300, p. 294 à 322 (18.4.98); voir les mém. antérieurs, *Bull.* (3), t. 5, p. 1016; t. 8, p. 342; t. 10, p. 500, 502, 505, 1030; t. 12, p. 185; t. 14, p. 1008]. — I. ACIDE FÉNONE-CARBONIQUE. L'auteur a reconnu que cet acide, dont il est parvenu à opérer la purification, est en réalité un mélange de 2 isomères. Après avoir ajouté de l'eau au produit de l'action de CO^2 sur la fénone en présence de Na et d'éther absolu, on épuise la couche aqueuse par l'éther pour lui enlever l'alcool fénylique, puis l'on met aussitôt l'ac. fénone-carbonique en liberté par la quantité d'ac. acétique nécessaire pour saturer Na employé; on enlève l'ac. libre par l'éther et on distille l'extract éthéré dans le vide (15 mm.). Il passe d'abord entre 80 et 150° un produit qui reste liquide, puis de 150 à 180° un produit qui se concrète. Au delà, il passe d'autres produits dont il sera question plus tard. La portion de 150 à 180° renferme de l'oxycarbofénone (v. plus loin), un anhydride $\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{O}^2$ et les 2 ac. fénone-carboniques. On sature ceux-ci et on enlève les composés neutres par l'éther, puis l'on remet les ac. en liberté et on les sépare par cristallisation et par lavage au pétrole : l'ac. α cristallise facilement et est beaucoup moins soluble dans le pétrole.

L'ac. α -fénone-carbonique pur $\text{C}^{10}\text{H}^{16}(\text{OH})\text{CO}^2\text{H}$ crist. dans l'ac. acétique en prismes transparents, pointés, f. à 141-142°. Il distille

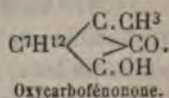
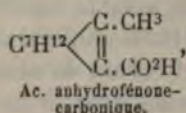
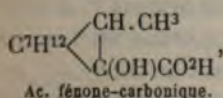
sans décomp. à 175° (11 mm.). — Le *sel de Pb* est sol. dans l'éther. Le *sel de Ag*, très peu sol. dans l'eau, est un peu sol. dans l'éther, le chlorof. et CH_3I . L'ac. est dextrogyre $[\alpha]_D = +11^\circ, 28$. En mélangeant les acides fournis par les fénones dr. et g., on obtient la modif. *racémique* f. à 91-92°. — Distillé sous la pression ordinaire, l'ac. α fournit l'*anhydride acide* $\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{O}^2$, distil. à 275-277° et f. à 175°. Il est volatil avec la vap. d'eau, ce que ne fait pas l'ac. α . Le *sel de Pb* est *insoluble* dans l'éther. L'anhydride ac. se forme aussi par la fusion de l'ac. α avec KOH. Le permanganate le transf. en un ac. f. à 225°, dont l'étude reste à faire.

Les divers sels de l'ac. α -fénone-carbonique ne fournissent pas les mêmes produits par la distillation. Celle du sel de Pb, plus particulièrement étudiée, donne naissance à un composé jaune, qui se forme aussi en petite quantité dans la distillation de l'ac. libre. Ce produit renferme $\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{O}^2$ et est donc isom. avec l'anhydro-acide, l'auteur le nomme *oxycarbofénonone*. Il crist. dans la ligroïne en tables ou prismes jaunes, d'une odeur camphrée, f. à 96° et dist. sans décomp. à 273-274°. Il fournit une *oxime* $\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{O}$. AzOH , en aiguilles incolores, f. à 108° et donnant, par réduction, une base non volatile, f. à 74°. — AzH^3 réagit sur le corps jaune pour donner une masse blanche $\text{C}^{11}\text{H}^{17}\text{AzO}$, cristallisable dans l'alcool et f. à 205°. Par digestion avec la soude chaude, le corps jaune est converti en ac. β -fénone-carbonique qu'on obtient ainsi facilement pur.

L'ac. β -fénone-carbonique cristallise dans l'ac. acétique en crist. confus, f. à 76-77°; il est dextrogyre, mais moins que l'ac. α ; il est beaucoup moins stable et la chaleur le décompose en lui enlevant soit CO^2 , soit H^2O pour donner, soit l'alcool fényle, soit l'ac. anhydrofénone-carbonique. Ses sels ne paraissent pas beaucoup différer des sels α .

L'isomérisie entre α et β paraît être d'ordre physique, α étant un composé *trans* et β un composé *cis*. Les produits d'oxydation sont les mêmes à chaud avec MnO^4K acide; il se forme de la fénone. Traité à froid par MnO^4K , l'ac. fus. à 141° fournit lentement un produit distillant à 150° (14 mm.), cristallisable dans le méthanol et f. à 64°, 5. Ce produit renferme $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}^2$ et paraît constituer une *lactone*. — Si l'on admet pour la fénone le groupement

$\text{C}^7\text{H}^{12} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \cdot \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$, les comp. ci-dessus se représentent par :



II. — ACIDE FÉNOLÉNIQUE [Bull. (3) t. 10, p. 500]. — L'éther chlorhydrométhylrique $C^{10}H^{16}ClO^3CH^3$, obtenu en saturant à froid une sol. méthanolique de l'acide, se sépare par l'eau sous forme d'une huile dist. à $124-125^\circ$ (14 mm.). L'éther méthylrique lui-même $C^{10}H^{15}O^2CH^3$ se produit par l'action de CH^3ONa sur le composé chlorhydrique. C'est une huile à odeur de *géranium*, dist. à $97-98^\circ$ (13 mm.). L'amide $C^{10}H^{15}OAzH^2$, obt. par l'action de la chaleur (180°) sur le sel de AzH^4 , dist. à 170° (13 mm.) et fond après plusieurs cristal. à 99° (au lieu de $113-114^\circ$), p. de fus. de l'*α*-isofénonoxime (t. 14, p. 109). Il doit cependant y avoir identité, car la réduction la transforme tout aussi bien en alcool isofénolénique qui, comme le confirme l'auteur, est différent de l'alcool fénelénique résultant de l'action de AzO^3H sur la fénelénamine (t. 10, p. 505), qui bout à $94-96^\circ$ (20 mm.); $D = 0,922$; $n_D = 1,47321$ et $-CH-C(CH^3)^2$ qui paraît constituer un alcool tertiaire $\begin{array}{c} | \\ OH \end{array}$. Dans la pré-

par. de l'alcool fénelénique il se forme, comme prod. secondaire, un carbure (*loc. cit.*) qui dist. à $175-176^\circ$. $D = 0,842$; $n_D = 1,47439$ à 20° ; c'est un nouveau terpène, le fénelène.

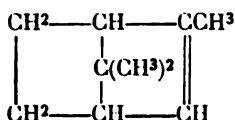
Lactone de l'ac. fénelénique. — Lorsqu'on ajoute peu à peu $BrOK$ à une sol. alcaline d'ac. fénelénique, il se sépare une huile cristallisable qui, par dissol. dans le pétrole, cristallise en aiguilles f. à 56° . C'est une lactone bromée analogue à celle que fournit l'ac. pulégénique.

III. OXYDATION DU FÉNÈNE. FÉNOCAMPHORONE. — L'ac. fusible à 152° , qui se forme par l'action de MnO^4K à froid sur le fénène (t. 14, p. 1009) cristallise bien dans l'eau. C'est un oxyacide $C^{10}H^{16}O^3$, que l'auteur nomme ac. oxyfénelénique. Les oxydants énergiques ($ClONa$, CrO^3 , MnO^4H , PbO^2 et SO^4H^2) le décomposent avec un dégagement de CO^2 et production d'un composé très volatil qui, entraîné par la vap. d'eau, se concrète dans le récipient. C'est un isomère de la phorone, la fénocamphorone $C^9H^{14}O$, qui fond à $109-110^\circ$ et b. à 202° et ressemble au camphre à s'y méprendre. C'est une cétone bicyclique saturée. Réduite par le sodium en présence de l'eau, elle donne l'alcool corresp., le fénocamphorol $C^9H^{15}OH$, qui cristallise dans le méthanol aqueux en aiguilles molles, f. $128-130^\circ$, se sublimant facilement. — L'oxime de la fénocamphorone $C^9H^{14}AzOH$, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, f. à $69-71^\circ$. Traitée par SO^4H^2 étendu, elle est convertie en fénocamphonitrile huileux, ayant l'odeur du camphonitrile.

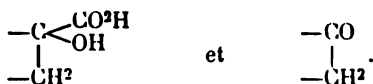
L'oxydation de la fénocamphorone par AzO^3H étendu à 110° en

vasse clos à cause de la volatilité) donne par le refroidissement, des cristaux plumeux peu sol. dans l'eau froide. Par recristallisation dans l'eau bouillante, on obtient d'abord de fines aiguilles fus. à 124°, puis des cristaux fus. à 202°. Ce dernier corps a pour composition $C^9H^{14}O^4$ (le sel de Ag renferme $C^9H^{13}O^4Ag$), qui en fait un homologue inférieur de l'ac. camphorique. L'acide plus fusible paraît renfermer moins de carbone.

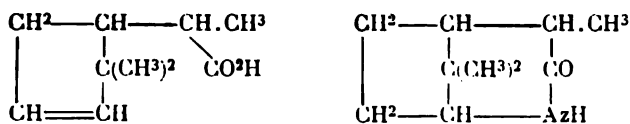
En admettant pour le fénène la constitution bicyclique



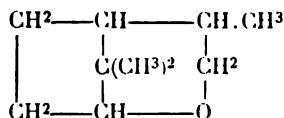
les formules pour l'ac. oxyfénénique et pour le fénocamphorone deviennent :



Enfin, l'auteur donne pour l'ac. fénolénique, l'isofénolénamide et le fénénol les formules de structure :



et



ED. WILLM.

Sur la cinchotine; Zd. H. SKRAUP (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 300, p. 357; 18.4.98). — L'auteur relève quelques erreurs contenues dans le mém. de Hesse sur l'hydrocinchonine. Le nom de cinchotine qu'il a donné à cette hydrocinchonine doit être maintenu pour la distinguer de l'hydrocinchonine de Zorn, avec laquelle Hesse paraît la confondre.

ED. WILLM.

Recherches sur les lichens; W. ZOPF [*Lieb. Ann. Ch.*, t. 300, p. 322 à 357 (18.4.98); 5° mém., voir *Bull.* (3), t. 14, p. 839; t. 16, p. 639; t. 18, p. 806, 1620]. — Nous devons, comme pour les mém. précédents, nous borner à indiquer les résultats obtenus : L'ac. *usnique* a été rencontré dans les *cladonia silvatica* et *alpes-*

tris et dans *cladonia amaurocraea*, non dans le *cladonia rangifera*; 2° l'*ac. gyrophorique* se trouve dans *gyrophora hirsuta* et *gyr deusta*; 3° les *gyrophora polyphylla*, *hyperborea* et *deusta* ont fourni de l'*ac. umbilicarique*; 4° l'*ac. cétrarique* se rencontre dans *cetraria fahlunensis* et dans les *cladonia rangiferina* et *silvatica*; 5° l'*ac. atranorique*, dans *sphyridium placophyllum*, *cladonia rangifera*, *parmelia acetabulum* et *cetr. fahlunensis*; 6° l'*ac. salazinique* rencontré dans *parmelia perforata*, *P. excrescens*, etc., se trouve aussi dans *P. acetabulum*; 7° l'*ac. divaricatique*, trouvé dans *evernia divaricata*, se rencontre aussi dans une *lécanorée*, l'*haematomma ventosum*. Cet acide est dédoublable en *orcine* et *ac. divaricatinique*; 8° l'*ac. roccellique*, trouvé par Hesse dans le *cladonia coccifera*, se trouve aussi dans le *clad. amaurocraea*; 9° La *sphérophorine* et l'*ac. sphérophorique* ont été retirés des *sphaerophorus fragilis* et *coralloïdes*; 10° la *fragiline* jaune, analogue à l'*ac. chrysophanique*, se trouve dans *sphaerophorus fragilis*; 11° l'*ac. physodalique* et la *physodaline*, retirés de *parmelia physodes*, se rencontre aussi dans *parm. pertusa*; 12° on a rencontré de la *mannite* dans *callophisma vitellinum*.

ED. WILLM.

Les bases alloxuriques de l'urine; M. KRÜGER et C. SALOMON (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 364). — En fait de corps alloxuriques de l'urine humaine, on a jusqu'à présent isolé et caractérisé avec certitude la paraxanthine, l'hétéroxanthine et l'hypoxanthine. Quant à la xanthine et à l'adénine leur présence n'a été démontrée que par des réactions. Dans un précédent travail, les auteurs ont rendu compte de la séparation des bases alloxuriques de 10,000 lit. d'urine humaine (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 21, p. 169), d'après le proc. de Salkowski (*Virchow's Arch.*, t. 50, p. 193), complété par Salomon (*Zeit. f. klin. Med.*, t. 7, suppl., p. 65). Le présent travail porte sur la fraction « xanthine » qui pesait 22^{gr},2 (et non 13 gr., et sur la fraction « hypoxanthine ».

Xanthine. — Cette fraction dissoute avec la moitié de son poids en soude, dans 15 fois son poids d'eau chaude, a fourni par le refroidissement 16^{gr},67 d'hétéroxanthine sodique $C^5H^5Az^4O^3Na + 5H^2O$ cristallisée en prismes. Cette combinaison sodique, que l'on peut obtenir sous le microscope avec de très petites quantités de substance, est surtout caractéristique, comme aussi la combinaison avec AzO^3Ag qui cristallise de sa dissolution dans AzO^3H de $D=1,1$, en paillettes et en prismes se déposant rapidement. Le filtrat séparé des cristaux d'hétéroxanthine sodique est neutralisé par HCl , et le

mélange de bases ainsi pptées est dissous dans AzO^3H de $D = 1,1$ et soumis à la précipitation fractionnée par AzO^3Ag .

La combinaison de xanthine avec AzO^3Ag cristallise d'abord et l'on obtient ainsi quatre fractions successives de xanthine argentique. A ce moment, le liquide examiné ne contient plus que de l'hétéroxanthine avec un peu de xanthine et de paraxanthine. Quant aux pptés argentiques réunis, ils étaient constitués par un mélange de xanthine et de méthylxanthine. Finalement la fraction « xanthine » de 10,000 litres d'urine humaine a fourni 18^{gr},88 d'hétéroxanthine, 3^{gr},88 de xanthine, 5^{gr},11 de méthylxanthine et 19^{gr},80 de paraxanthine. Dans cette fraction de paraxanthine sont compris 12,5 de produit déjà précédemment isolé. Le chloroplatinate de cette base $(\text{C}^7\text{H}^8\text{Az}^4\text{O}^2)^3\text{H}^3\text{PtCl}^6 + \text{H}^2\text{O}$ en cristaux oranges appartenant au système asymétrique.

Hypoxanthine. — Le sous-acétate de plomb précipite de cette fraction de la méthylxanthine mêlée de xanthine et de matières colorantes, puis l'acétate de plomb et l'ammoniaque fournissent un ppté de méthylxanthine, qui cristallise de l'eau sous la forme d'une poudre brillante, soluble dans la soude à 15 0/0. La combinaison sodique que cette solution abandonne par évaporation est en prismes brillants. La méthylxanthine, difficilement soluble dans l'eau, est cependant plus soluble que la xanthine. Elle se dissout facilement dans l'ammoniaque, la soude (elle ne donne donc pas comme l'hétéroxanthine une combinaison sodique peu soluble). Elle est soluble dans les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique étendus ; par évaporation, on obtient des combinaisons cristallisées. Le sel double d'or est en prismes rhombiques brillants, le chloroplatinate en aiguilles groupées en étoiles ou en prismes.

Évaporée à sec avec AzO^3H de $D = 1,1$, la méthylxanthine laisse un résidu jaune qui devient orangé par addition de soude surtout à chaud. Traitée par HCl concentré et ClO^3K au B.-M., elle donne au contact de vapeurs de AzH^3 une coloration pourpre ; avec la soude, le résidu est également pourpre et devient subitement d'un très beau bleu violet, quand on ajoute après refroidissement un peu d'eau. Ces réactions xanthiques sont surtout belles quand on les réalise d'après E. Fischer (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2236, note). La combin. de méthylxanthine avec AzO^3Ag présente au microscope des formes cristallines absolument identiques (aiguilles réunies en étoiles) à celles de la xanthine. La séparation des deux bases n'est possible qu'à l'aide des sels de plomb.

Des trois xanthines prévues par la théorie, l'hétéroxanthine seule (7-méthylxanthine) avait été décrite. Mais comme d'après

E. Fischer (communication particulière) l'acide 3-méthylurique (α -méthylurique) est facilement transformé en une 3-méthylxanthine qui diffère entièrement de la méthylxanthine des auteurs, il ne reste plus pour cette dernière que la formule de la 1-méthylxanthine.

A côté de la méthylxanthine, les auteurs ont trouvé encore dans le ppté fourni par l'acétate de $\text{Pb} + \text{AzH}^3$, un peu d'adénine caractérisée par son picrate et de l'hypoxanthine. Enfin, le liquide séparé du ppté fourni par l'acétate de $\text{Pb} + \text{AzH}^3$, a été traité par le nitrate d'argent ammoniacal. De ce dernier ppté on a isolé de l'adénine et de l'épiguanine, identique au produit décrit par Krüger et Wulff (*Verh. d. physiol. Ges. zu Berlin*, 27 juillet 1894) et à la base retirée de l'urine humaine par C. Salomon (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 18, p. 207), et se confondant peut-être aussi avec l'épisarcine de Balke (P. Balke, *Inaug. Dissert.* Leipzig, 1893; *Maly's Jahresh.* t. 23, p. 79). — Il est à remarquer que si la xanthine et la méthylxanthine se trouvent dans le ppté par le sous-acétate de plomb, bien que ce réactif ne les ppté pas, cela tient à ce fait qu'elles sont entraînées par les combinaisons plombiques des mat. colorantes.

E. LAMBLING.

Sur l'acide urocanique; M. SIEGFRIED (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 399). — Dans l'urine d'un chien ayant reçu des injections de tellurate de soude, Massot (*Arch. de Du Bois Reymond*, 1895, p. 225) a trouvé un sédiment qui, recristallisé dans l'eau, a fourni de très beaux prismes irisés qu'on a identifié avec l'acide urocanique de Jaffé (*D. ch. G.*, t. 7, p. 1669, et t. 8, p. 811). Néanmoins, ce sédiment n'a été trouvé que chez un seul chien au tellurate.

Ac. urocanique $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}^4\text{O}^6 + 4\text{H}^2\text{O}$. — Il fond à 229° , tandis que Jaffé indique $212-213^\circ$; mais le point de fusion varie avec la rapidité de la chauffe. Déjà à 185° le corps devient visqueux et commence à se décomposer en urocanine, CO^2 et H^2O . 100 cc. d'eau dissolvent à 17° , 4, 0,15; à 18° , 7, 0,16; à 50° , 0,77; à 63° , 0,96 gr. d'acide. — *Sel de baryum* $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^6\text{Ba} + 8\text{H}^2\text{O}$. On dissout l'acide dans l'eau de baryte, on élimine l'excès de BaO par CO^2 et on ppté par l'alcool. Aiguilles réunies en faisceaux, avec $8\text{H}^2\text{O}$, dont 6 s'en vont à 100° ou au-dessus de SO^4H^2 et 2 à 150° . — Avec l'acide acétique, l'acide donne une combinaison lâche que l'éther dissocie.

Urocanine $\text{C}^{11}\text{H}^{10}\text{Az}^4\text{O}$. — C'est une base amorphe, dont le chloroplatinate contient $\text{C}^{11}\text{H}^{10}\text{Az}^4\text{O} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}^4$; de sa solution dans l'alcool, la solution alcool. d'ac. sulfurique la ppté en une poudre

blanche, facilement soluble dans l'alcool. Elle donne la réaction de la xanthine; le nitrate d'argent ammoniacal, le sulfate de cuivre et le bisulfite de soude, les solutions alcalines d'oxyde de cuivre et l'hydroxylamine donnent des pptés amorphes. 0^{sr},025 de sulfate tuent une grenouille en injection sous-cutanée.

Action du brome. — 4 gr. d'acide dissous dans l'ac. acétique sont traités par 3 gr. de brome dissous dans de l'ac. acét. glacial. Le ppté brun formé, lavé par de l'ac. acét. glacial et par de l'éther, est une poudre brun clair, facil. soluble avec décomposition dans l'eau et l'alcool, et insol. dans l'éther, l'éther acétique, le chloroforme et le benzène. C'est l'acide bibromurocanique $C^{12}H^{12}Az^2O^4Br^2$. Traité par l'eau, ce produit donne une solution incolore qui laisse déposer des flocons blancs et qui contient un bromhydrate de l'acide, cristallisé en prismes incolores. Ce composé, traité par AzO^3Ag en sol. azotique, donne $BrAg$ et de l'ac. urocanique. Les deux mêmes produits prennent naissance dans l'action du brome (2 p.) sur l'ac. urocanique (1 p.) en présence de l'eau. Le brome disparaît en effet et il se sépare un corps insol. dans l'eau, sol. dans l'alcool, le méthylal, l'éther acétique, l'ac. acét. glac., l'alcool éthylique, insol. dans l'éther, le chloroforme, le benzène, l'éther de pétrole. On l'obtient en flocons blancs en versant sa sol. acét. dans de l'eau. Il fond à 125-133° et contient $C^7H^5Br^3Az^4$; l'auteur le considère comme une *urocanidine bromée* et le rapproche des purines. Les eaux-mères de l'urocanidine bromée abandonnent à l'éther une subst. crist. en prismes carrés, insol. dans le chloroforme, le benzène, l'éther de pétrole et fac. sol. dans l'alcool, l'éther et le méthylal. Ce corps contient $C^7H^6Br^4Az^2O^4$ et doit dériver de l'ac. urocanique par voie d'oxydation. — Dans 50 litres d'urine humaine, l'auteur n'a pu trouver d'ac. urocanique.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de la composition de la graisse de laine; L. DARMSTAEDTER et J. LIFSCHUTZ (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1122-1127; 23.5.98). — Les auteurs ont continué la séparation des alcools obtenus dans la saponification de la graisse de laine. La portion isolée au moyen de l'alcool méthylique a été dédoublée en 3 nouvelles fractions de la façon suivante : 1° Le produit primitif a été dissous dans 3 part. d'éther et la solution, refroidie dans de la glace, a laissé déposer au bout de quelques heures un *alcool A* qui cristallise en petites aiguilles, f. à 77°, et qui ne possède pas les propriétés de la cholestérine; 2° La solution filtrée a été concentrée, puis additionnée d'un grand excès de ligroïne. On obtient

ainsi un précipité moitié floconneux, moitié gélatineux B; 3° enfin, la solution filtrée a donné par évaporation un résidu visqueux C, qui constitue plus de 50 0/0 du poids total des alcools de la graisse de laine.

Le corps C est insoluble dans H_2O et soluble dans tous les autres dissolvants usuels. Il présente certaines réactions de la cholestérine, sans cependant avoir le même spectre d'absorption. La solution acétique, additionnée de quelques gouttes de SO_4H_2 , prend une coloration rougeâtre qui passe ensuite au vert. — Chauffée avec de l'anhydride benzoïque au bain-marie ou à 120° , cette substance se transforme en un mélange d'éthers benzoïques qu'on peut séparer au moyen de l'acide acétique, de l'éther de pétrole, etc. L'un de ces éthers est visqueux, les autres fournissent par saponification un mélange de cholestérine et d'ischolestérine. Le premier se dissout difficilement dans l'alcool, facilement dans l'acide acétique. Il régénère par saponification un produit identique à l'alcool C. — Si l'on traite la solution acétique de ce dernier par quelques gouttes de SO_4H_2 et par l'anhydride acétique, on obtient encore de la cholestérine et de l'ischolestérine. — Inversement, la cholestérine peut être transformée dans l'alcool C si on chauffe la première avec de la potasse aqueuse ou alcoolique. Le rendement est de 25 0/0 dans cette opération. — D'autre part, quand on chauffe une solution acétique d'ischolestérine avec SO_4H_2 ou $ZnCl_2$, on obtient une certaine quantité de cholestérine. — Ces dernières réactions ont conduit les auteurs à admettre que l'alcool C constitue un dérivé hydraté de l'ischolestérine.

P. FREUNDLER.

Sur quelques éléments constitutants de la graisse de laine; E. SCHULZE (*D. ch. G.*, t. 34, p. 1200-1202; 23.5.98). — L'auteur fait remarquer, à propos du dernier mémoire de MM. Darmstaedter et Lifschütz sur le même sujet, que la composition de la graisse de laine est essentiellement variable, en particulier en ce qui concerne la proportion de cholestérine et d'ischolestérine. Ceci explique la divergence des résultats obtenus par les trois auteurs.

P. FREUNDLER.

Sur les relations qui existent entre la rapidité de croissance du nouveau-né des mammifères et la composition du lait; Fr. PROSCHER (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 285). — Bunge a émis cette hypothèse que les différences considérables dans la composition du lait des divers mammifères doivent trouver une explication téléologique dans la rapidité très variable de la croissance des nouveau-

nés qui consomment ces laits. L'auteur a réuni les moyennes d'un grand nombre d'analyses de lait chez les mammifères et ces résultats vérifient la loi de Bunge; à savoir que le lait est par exemple d'autant plus riche en albumine et en sels, matériaux de premier ordre pour la constitution des tissus nouveaux, que l'animal doit se développer plus vite. Ainsi l'enfant double son poids en 180 jours, et le lait de femme contient 1,86 0/0 d'albumine, 0,0328 0/0 de CaO et 0,04726 0/0 de P^2O^5 . Le veau double son poids en 47 jours et le lait de vache renferme 4 0/0 d'albumine, 0,16 0/0 de CaO et 0,2 0/0 de P^2O^5 . Le chien double son poids en 8 jours et le lait de la mère contient 8,28 0/0 d'albumine, 0,45 0/0 de CaO et 0,49 0/0 de P^2O^5 . Pour le surplus des détails, il faut renvoyer le lecteur aux nombreux tableaux du mémoire original.

E. LAMBLING.

Sur la réaction de l'urine; L. de JAGER (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 33). — Après avoir montré, avec expériences à l'appui, les déficiences des procédés employés pour le dosage de l'acidité de l'urine, l'auteur propose le suivant : 10^{cc} d'urine sont additionnés de 5 ou 10^{cc} d'ac. chlorhydrique normal au 10^e (ou d'ac. acétique), puis de chlorure de baryum en excès. On ajoute ensuite au filtrat limpide NaOH normale au 10^e, jusqu'à léger trouble, indiquant que PO^4BaH commence à être ppté. La quantité d'acide ainsi titrée par différence permet de calculer combien l'urine contenait de phosphate neutre (l'auteur appelle ainsi PO^4Na^2H), puisqu'une molécule de HCl transforme une molécule de phosphate neutre en une molécule de phosphate acide (PO^4NaH^2). On titre d'autre part l'acidité de l'urine à l'aide de la soude et en présence de la phénolphthaleïne et du chlorure de calcium. On sait donc ainsi par la première opération combien il faut d'acide pour transformer tous les phosphates en phosphate acide, et par la seconde combien il faut de soude pour transformer tout en phosphates basiques (PO^4Na^3). L'acidité a toujours été trouvée plus grande que celle qui correspondrait à la totalité de P^2O^5 existant à l'état de phosphate acide.

E. LAMBLING.

Sur le composé dit « Stercorine »; St. BONDZYNSKI et V. HUMNICKI (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 395). — Au sujet de la réclamation de priorité de Flint (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 23, p. 363), les auteurs font remarquer que les propriétés jadis décrites par Flint pour sa *stercorine* (et notamment le point de fusion de 36°, et la

faible solubilité dans l'alcool froid) en font un composé nettement différencié de la coprostérine et que, dans sa description de l'*er-crétine*, Marcet s'est beaucoup plus rapproché de la coprostérine que Flint.

E. LAMBLING.

Sur un nouveau groupe d'acides conjugués de la bile: O. HAMMARSTEN (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 322). — La bile de *Scymnus borealis* contient de grandes quantités d'urée (voy. M. von Schröder, *Zeit. physiol. Ch.*, t. 16, p. 576), mais ne renferme pas trace de cholestérine. Elle se comporte de plus vis-à-vis des réactifs tout autrement que les biles connues jusqu'à présent. Ses sels biliaires peuvent être isolés par pptation au moyen de sous-acétate de plomb et décomposition du ppté par CO_2Na^2 . Les sels alcalins ainsi obtenus perdent presque tout leur soufre sous la forme de SO_4H^2 , par simple ébullition avec HCl. Ce sont en effet les sels de deux acides sulfoconjugués, l'ac. α -scymnolsulfurique et l'ac. β -scymnolsulfurique. Le premier se dissout dans HCl à 25 0/0 avec une belle coloration bleue, le second avec une coloration verte ou vert bleu. L'ébullition avec l'hydrate de baryte les dédouble en acide sulfurique et respectivement en α -scymnol, corps blanc cristallisé, fusible à 100-101° et en β -scymnol, amorphe.

Ces deux corps donnent avec HCl la réaction colorée des acides correspondants. L' α -scymnol est difficilement sol. dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau chaude, facilement sol. dans l'alcool, l'éther, l'acétone, le chloroforme chaud, l'ac. acétique glacial. Il donne la réaction de Pettenkofer, et se comporte avec l'acide sulfurique comme l'acide chloralique (sol. fluorescente). L' α -scymnol a pour formule $\text{C}^{27}\text{H}^{46}\text{O}^5$, ou $\text{C}^{32}\text{H}^{54}\text{O}^6$, et α -scymnol sulfate de Na serait $\text{C}^{27}\text{H}^{45}\text{O}^4.\text{SO}^4\text{Na}$ ou $\text{C}^{32}\text{H}^{53}\text{O}^5.\text{SO}^4\text{Na}$. Le β -scymnol contient $\text{C}^{29}\text{H}^{50}\text{O}^5$. Ces formules ne sont pas encore établies avec certitude.

E. LAMBLING.

La matière albuminoïde de l'hémoglobine; Fr. N. SCHULZ (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 449). — L'auteur expose d'abord une nouvelle méthode de préparation de l'oxyhémoglobine de cheval, à l'aide du sulfate d'ammoniaque, mais comme le produit retient du sulfate qui gêne les réactions de la globine (voy. plus bas), il a fallu revenir à la méthode classique de Hoppe-Seyler. La nouvelle méthode consiste à abandonner au repos du sang de cheval oxalaté, puis à dissoudre dans le double de son vol. d'eau la purée des globules, et à ppter cette sol., refroidie à 0°, par un égal vol. d'une

solution saturée à froid de sulfate d'ammoniaque, et également refroidie. La globuline, le fibrinogène du plasma et les stromas globulaires sont ainsi pptés, et le filtrat abandonné à la température ordinaire abandonne de l'oxyhémoglobine cristallisée sans aucun mélange de substances amorphes. On essore, on redissout dans l'eau, et, par addition de la sol. sat. de sulfate, on provoque une deuxième cristallisation de l'oxyhémoglobine.

Préparation de la globine. — La solution aqueuse d'oxyhémoglobine est légèrement acidifiée par HCl très étendu. Il se forme ainsi un ppté floconneux brun, sol. dans le moindre excès d'acide. Le liquide contient à ce moment les produits de décomposition de l'oxyhémoglobine. On ajoute 1/5 du vol. d'alcool et on extrait à l'éther qui dissout la matière colorante, tandis que de la sol. alcoolique aqueuse, l'ammoniaque ppté la matière albuminoïde, la *globine*. On essore, on lave rapidement à l'eau, et sitôt que celle-ci commence à dissoudre des qtités notables du ppté, on dissout ce dernier dans de l'eau acidulée d'ac. acétique et on dialyse. On obtient ainsi des dissolutions à 2 0/0 de globine.

Cette dissolution se trouble à peine par l'ébullition et redevient claire par la moindre trace d'ac. acétique. Des traces d' AzH_3 , NaOH , CO_3Na^2 produisent un épais ppté très sol. dans un excès. L'ac. azotique donne un ppté soluble à l'ébullition et se reformant par refroidissement. HCl et SO_4H^2 donnent également des pptés, mais non point PhO^4H^3 . Le ferrocyanure acétique, les ac. phosphotungstique et phosphomolybdique, l'iode double de Hg et K, les ac. picrique et trichloracétique pptent aussi, l'ac. métaphosphorique est sans action. Sont positives les réactions du biuret, de l'ac. xanthoprotéique, de Millon, d'Adamkiewicz (ces trois dernières faiblement); négatives les réactions de l' α -naphтол de Molisch et de l'oxyde de plomb en sol. alc. La pepsine chlorhydrique fournit la vraie peptone, non pptable par le sulfate d'ammoniaque. Le corps contient en moyenne : C, 54,97; H, 7,20; Az, 16,89; S, 0,42 0/0. Il est très faiblement lié à l'hématine et sa séparation est sans doute accompagnée de la production d'autres corps, mais en très faible quantité. D'après l'auteur, la globine se rapproche par ses réactions des histones décrites par Kossel et Lilienfeld, mais la globine n'a pas les propriétés anticoagulantes de ces corps. Injectée en petite quantité dans le sang, elle disparaît; en grandes quantités, elle passe par les urines. — Le sang de chien fournit une globine très semblable à celle de l'oxyhémoglobine du cheval; la globine du sang d'oie s'éloigne de ce type et représente sans doute une nucléo-histone.

E. LAMBLING.

La suppression de l'aptitude à la coagulation de certaines matières albuminoïdes au moyen de l'argent métallique; **H. SCHADEE van der DOES** (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 351). — Dix grammes de blanc d'œuf filtré ou de sérum sanguin, agités pendant 1/2-1 min. avec de l'argent en poudre (obtenu par réduction de AgCl au moyen de Zn) fournissent un filtrat qui présente les réactions habituelles aux solutions albumineuses, mais qui n'est plus coagulable à l'ébullition. Ces liquides ont pu être conservés sans aucune précaution pendant plus de trois semaines sans présenter aucune trace de putréfaction.

E. LAMBLING.

Sur la préparation d'un hydrate de carbone en partant de l'albumine de l'œuf; **J.-G. SPENZER** (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 354). — Pavy indique que l'albumine de l'œuf, bouillie successivement avec KOH puis avec SO^4H^2 ét., fournit un hydrate de carbone (Pavy, *Die Physiol. de Kohle hydrate*, 1895) et Schützenberger rapporte également qu'en traitant l'albumine par SO^4H^2 ét. ou par l'hydrate de baryte, on obtient une substance fortement réductrice.

Avec une ovalbumine soigneusement débarrassée de membranes, de globulines, d'hydrates de carbone et d'ovoincuide, l'auteur n'a pu confirmer ces résultats. L'albumine non purifiée, traitée d'après Pavy, a donné au contraire une substance réductrice et fournissant une osazone.

E. LAMBLING.

Réplique; **R. COHN** (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 358). — Polémique contre Panzer.

Réplique; **H. v. RITTER** (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 410). — Polémique contre Folin (*Ibid.*, p. 224). L'auteur maintient que 1 cc. de permanganate normal au 20° oxyde 3,61 milligr. d'ac. urique.

E. LAMBLING.

Sur un cas d'empoisonnement par l'hydrogène arsénié; **W. GULEWITSCH** (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 511). — Le malade avait respiré pendant une heure les vapeurs dégagées par un mélange d'ac. arsénique, sulfurique, chlorhydrique et d'eau, et dans lequel il trempait une feuille de zinc et une feuille de cuivre. L'urine recueillie contenait de l'hémoglobine, de l'albumine et des traces nettes d'arsenic.

E. LAMBLING.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur la forme des atomes déduite du mode de cristallisation des éléments; L. I. ADDISON (*Chem. News*, t. 77, p. 251-254; 3.6.98). — L'atome du carbone serait un tétraèdre régulier qui par son accollement répété constituerait les cristaux octaédriques de diamant. Les quatre sommets de ce tétraèdre seraient les quatre points d'attache des valences du carbone. Si dans l'octaèdre ainsi constitué on enlève une moitié des tétraèdres il restera un solide de densité moitié et de symétrie hexagonale, c'est le graphite. Les solutions de continuité sont la cause de la malléabilité de ce corps si différente de la dureté du diamant.

Les molécules de l'iode auraient la forme d'un décaèdre bipyramidé dont les sept sommets serviraient de point d'attache aux sept valences de l'iode. Deux sommets, ceux des pyramides pentagonales dont l'accolement par la base constitue le décaèdre, sont de nature distincte des cinq autres sommets; ce sont eux qui fonctionnent dans les sous-chlorures des métaux monovalents tels que Ag-Cl-Ag.

Les atomes de l'aluminium ont la forme d'un triangle sans épaisseur, dont le groupement peut constituer soit des tétraèdres et de là des octaèdres; soit des hexagones plans.

Les atomes de zinc sont des tiges dont le groupement peut donner des triangles, des tétraèdres.

Enfin les atomes des métaux alcalins sont des sphères qui peuvent s'unir des façons les plus variées et rendre ainsi compte des nombreuses modifications allotropiques de l'argent.

La forme des atomes des principaux corps simples est discutée en s'appuyant sur les mêmes principes généraux. LE CHATELIER.

Sur la liquéfaction de l'hydrogène et de l'hélium; J. DEWAR [*Proc. R. Soc.*, t. 63, p. 256-258 8.6.98; (*Chem. Soc.*, t. 73-74, p. 528-535; 6.98)]. — L'hydrogène a été liquéfié en faisant descendre dans le vide le gaz préalablement comprimé à 180 atm. et refroidi à -205° au moyen d'un bain d'air liquide. La quantité de gaz liquéfié a été 1 0/0 du total et la production de 5 cc. de liquide par minute.

L'hydrogène est un liquide clair et incolore, présentant un indice

de réfraction élevé et une grande dispersion. Sa densité, très faible, est de 0,07. Son point d'ébullition est de -238° ; dans l'hydrogène bouillant, l'air se solidifie instantanément. La pression critique doit être de 15 atmosphères.

Le point d'ébullition de l'hélium est très voisin de celui de l'hydrogène.

LE CHATELIER.

Détermination des poids moléculaires par la méthode d'ébullition; J. WALKER et J. S. LUMSDEN (*Chem. Soc.*, t. 73-74, p. 502-511; 6.1898). — Modification de la méthode de Landsberger (*Ber.*, t. 31, p. 498; 1898) dans laquelle le chauffage de la dissolution est produit par un courant de vapeur qui traverse le liquide en s'y condensant. Au lieu de peser la dissolution aussitôt la mesure de température faite, l'auteur mesure son volume, ce qui est beaucoup plus rapide.

LE CHATELIER.

Détermination de la dissociation des électrolytes par la méthode du point d'ébullition; H. C. JONES et S. H. KING (*Am. chem. Journ.*, t. 19). — La dissociation électrolytique est le plus souvent déterminée par la méthode des conductibilités électriques de Kohlrausch. Mais cette méthode n'est satisfaisante que pour un petit nombre de dissolvants, l'eau en particulier, parce qu'elle exige que pour des concentrations encore mesurables la dissociation devienne complète. La méthode des points d'ébullition est d'une application plus générale, mais elle exige une précision dans les mesures qu'il est difficile d'atteindre. On peut cependant y arriver en employant la méthode perfectionnée de Beckmann (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 581) dont la caractéristique est l'emploi d'un cylindre de platine entourant le réservoir du thermomètre de façon à le protéger contre le rayonnement extérieur et contre le reflux du liquide condensé plus froid.

En appliquant cette méthode à la dissolution dans l'alcool, de l'iodure de potassium et de l'acétate de sodium, l'auteur a trouvé pour la valeur du coefficient de dissociation électrolytique $KI = 27$ et $CaI_2NaO_2 = 1,5$.

LE CHATELIER.

Relations entre la saveur et l'affinité des acides; J. H. KASTLE (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 466-471; 6.7.98). — L'auteur a fait un grand nombre d'expériences comparatives dans le but de rechercher si la saveur d'une série d'acides présentait une variation dans le même sens que leurs affinités ou leur chaleur de neutralisation. Les essais ont porté sur les acides suivants : chlor-

hydrique, azotique, bromhydrique, sulfurique, benzène-sulfonique, iodique, propionique, monochloracétique, acétique, formique, glycolique, lactique, malonique, oxalique, citrique, phtalique, malique, succinique et tartrique. En exceptant un très petit nombre de résultats anormaux, l'auteur est arrivé à la conclusion qu'il existe une relation directe entre la saveur et la basicité des acides sus-nommés.

P. FREUNDLER.

Propriétés des mélanges de liquides ; R. A. LEHFELDT (*Phil. Mag.*, t. 46, p. 42-59; 7.98). — L'auteur a étudié les tensions de vapeur des mélanges de liquides en utilisant, pour déterminer la composition de ces mélanges, des mesures d'indice de réfraction. Les mélanges de liquides normaux : benzène, toluène, chlorure de carbone, conformément aux résultats annoncés antérieurement par M. Linebarger, présentent des tensions de vapeur partielles qui sont à peu près proportionnelles à la concentration moléculaire du liquide correspondant dans le mélange. Mais pour une représentation exacte des faits, il faut recourir à une formule logarithmique. Les liquides associés, tels que l'alcool dissous dans des liquides normaux, comme le benzène, présentent, pour leur tension partielle, une loi de variation très complexe, trop complexe pour que l'on puisse songer à l'utiliser, comme l'a proposé M. Linebarger, à la détermination du degré d'association moléculaire de ces liquides.

LE CHATELIER.

Points d'ébullition des mélanges de benzène et d'alcool ; E. F. THAYER (*Phys. Chem.*, t. 2, p. 382-384; 6.98). — La courbe qui relie la température d'ébullition des mélanges d'alcool et de benzène à leur composition centésimale en poids, présente un minimum pour la proportion de 66,5 0/0 de benzène avec une température de 66°,9 sous la pression de 735 mm.

Proportion de C^6H^6	100	90	70	50	30	10	0
Température d'ébullition...	79,3	68,4	67	67,3	69	74	78

LE CHATELIER.

Dessiccation du gaz ammoniac et de l'acide chlorhydrique ; densité de vapeur du chlorhydrate d'ammoniac ; H. B. BAKER (*Chem. Soc.*, t. 73-74, p. 422-426; 6.98). — Dans un mémoire antérieur (*Chem. Soc.*, 1894), l'auteur a montré que HCl et AzH^3 secs ne se combinent pas et, ce qui est plus remarquable, que AzH^4Cl sec se vaporise sans dissociation en donnant un poids mo-

léculaire de 55,6, différant à peine du nombre théorique 53,5. Mais pour obtenir ce résultat, il faut arriver à une dessiccation absolue qui ne peut être obtenue que par un séjour prolongé au contact d'anhydride phosphorique, rigoureusement exempt d'acide métaphosphorique et des oxydes inférieurs du phosphore. M. Gutmann a objecté (*Annalen*, t. 299, p. 3; 1898) que HCl et AzH_3 étaient complètement absorbés par l'anhydride phosphorique avant même d'être complètement desséchés. En réalité, cette absorption est due à la présence d'acide métaphosphorique. Pour dessécher le gaz ammoniac, l'auteur emploie le procédé suivant : Le gaz traverse un serpentín plongé dans un mélange réfrigérant, puis une longue colonne de chaux vive et arrive sur le mercure dans une cloche remplie de chaux vive où on le laisse séjourner plusieurs jours. Le gaz est ensuite transvasé sur le mercure dans un tube préalablement séché à chaud et contenant une petite ampoule d'anhydride phosphorique pur. On la brise par un choc et laisse la dessiccation du gaz s'achever pendant plusieurs jours. L'anhydride phosphorique pur est préparé en distillant à la température de 400° l'anhydride ordinaire dans un courant d'air sec.

Le gaz HCl est d'abord séché sur l'acide sulfurique et la dessiccation est achevée de la même façon par l'anhydride phosphorique pur.

Les deux gaz ainsi desséchés peuvent être mêlés sans donner aucune fumée blanche.

LE CHATELIER.

Vitesse de dégagement de l'ammoniac de sa solution; E. P. PERMANN (*Chem. Soc.*, t. 73-74, p. 511-526; 6.98). — Très nombreuses expériences faites pour déterminer la quantité de gaz ammoniac entraîné par un courant d'air qui traverse des solutions de concentration et température variées.

LE CHATELIER.

Sur la dilatation des solutions de sels ammoniacaux; Hugo SCHIFF et V. MONSACCHI (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 161; 11.4.98). — Les auteurs ont fait des expériences avec les chlorhydrates des bases de la série éthylique, soit : le chlorhydrate d'éthylamine, de diéthylamine, de triéthylamine, de tétréthylammonium, et décrivent graphiquement leurs résultats au moyen de courbes.

G. F. JAUBERT.

Revision du poids atomique du zirconium; F. P. VENABLE (*Am. chem. Soc.*, t. 20). — Le chlorure est desséché à 100° dans un courant de HCl sec pendant une centaine d'heures, pesé,

puis redissous dans l'eau. La dissolution, transvasée dans un creuset de platine, est évaporée puis calcinée lentement jusqu'au blanc. Cette opération dure également une centaine d'heures. La moyenne trouvée pour le poids atomique du zirconium, dans une dizaine d'opérations semblables, a été 90,78 avec des écarts extrêmes en plus ou en moins de 0,25. Les principales causes d'erreurs proviennent de l'attaque du verre par HCl pendant la dessiccation et de l'attaque du platine par Cl pendant la décomposition.

LE CHATELIER.

Poids moléculaires des permanganate, perchlorate et periodate; J. M. CROFTS (*Chem. Soc.*). — En employant comme dissolvant le sel de Glauber fondu, ce qui empêche la dissociation des sels dissous, l'auteur a trouvé des poids moléculaires répondant aux formules $M'O^4Mn$, $M'O^4Cl$, $M'O^4I$.

LE CHATELIER.

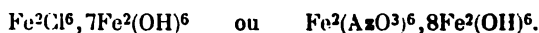
Sur l'état d'oxydation du manganèse précipité par le chlorate; F. A. GOOCH et Martha AUSTIN (*Am. J. of. sc.*, t. 5, p. 260). — L'oxyde de manganèse précipité par les chlorates alcalins en présence d'acide nitrique concentré ne renferme jamais rigoureusement la quantité d'oxygène correspondant au bioxyde, le déficit varie de 1 à 5 0/0. La précipitation du manganèse est pourtant complète si l'on n'a pas prolongé trop longtemps l'ébullition, et si la filtration a été rapidement faite sur un tampon d'amiant. Il est utile de ne pas étendre la liqueur avant la filtration. Le chlorate de Na est préférable au chlorate de K en raison de sa plus grande solubilité. Avec le ClO^4K on est exposé à un entraînement de cristaux de ce sel par le précipité de MnO^2 .

LE CHATELIER.

Action de l'acide carbonique sur les borates solubles; L. C. JONES (*Am. J. of. sc.*, t. 5, p. 442). — MM. Morse et Burton ont proposé un procédé de dosage pour l'acide borique qui consiste à précipiter cet acide par un excès d'hydrate de baryte employé en quantité connue et à saturer le baryte en excès par CO^2 . Du poids du précipité de carbonate et de borate ainsi obtenu on pourrait calculer le poids d'acide borique en admettant que le borate de baryte a pour formule $BaO.Bor^2O^3$. En réalité ce borate peut être partiellement décomposé par CO^2 et les résultats du dosage varient dans des limites considérables suivant les conditions de l'expérience.

LE CHATELIER.

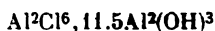
Neutralisation du chlorure d'aluminium; R. L. LEFFLER (*Chem. News*, t. 77, p. 265-267; 10.6.98). La quantité d'alcali de Na^2CO^3 ou AzH^3 , nécessaire pour neutraliser Fe^2Cl^6 est très différente suivant que par le mot neutralisation on entend la saturation de l'acide libre ou l'apparition d'un précipité permanent d'oxyde. On sait en effet que l'oxyde ferrique se redissout en grande quantité dans ses sels. On admet généralement que la précipitation commence quand la composition de la solution répond à la formule



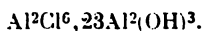
L'auteur s'est proposé de chercher comment les choses se passent dans le cas du chlorure d'aluminium. En ajoutant à une solution étendue de Al^3Cl^6 des quantités croissantes d'une solution titrée de Na^2CO^3 , on obtient à froid un précipité permanent à partir de la composition



Mais à chaud le précipité se redissout complètement et la liqueur ne recommence à devenir louche qu'à partir de la composition



et à donner un précipité véritable à partir de la composition



Ces recherches ont été faites à l'occasion d'une étude sur le mode de précipitation de l'alumine le plus convenable à employer en présence de métaux étrangers, particulièrement du nickel. La conclusion a été que ni l'emploi de l'acétate de soude, ni celui du phosphate ne donnait de résultats satisfaisants. LE CHATELIER.

Dosage du manganèse à l'état de sulfate et d'oxyde; F.-A. GOOCH et M. AUSTIN (*Am. J. of. sc.*, t. 5, p. 209). — Le procédé de dosage du manganèse à l'état de sulfate est excellent: on peut chauffer ce sel jusqu'au rouge sombre sans crainte de le décomposer.

Pour obtenir de bons résultats en dosant le manganèse à l'état de Mn^3O^4 , il faut, après une première calcination de l'oxyde, le mouiller avec de l'acide nitrique et le calciner à nouveau.

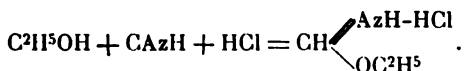
LE CHATELIER.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la formation d'acétals d'aldéhydes et de cétones; L. CLAISEN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1010; 9.5.98). — A la suite d'une communication de MM. E. Fischer et G. Giebe, M. Claisen rappelle la méthode qu'il a indiquée pour la préparation des acétals aussi bien de cétones et d'acides cétoniques que d'aldéhydes. Elle consiste à traiter l'acétone par l'éther formique naissant.



L'éther formique naissant s'obtient par l'action de l'alcool sur le mélange d'acides cyanhydrique et chlorhydrique.



Le composé formimidé se transforme en effet spontanément en éther formique et chlorure d'ammonium.

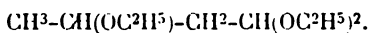
Cette méthode a réussi dans la plupart des cas; elle a cependant échoué vis-à-vis de l'acide phénylglyoxylique $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-CO}^2\text{H}$ et de la benzophénone.

L'aldéhyde éthylique a fourni l'acétal ordinaire $\text{CH}^3\text{-CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$.

L'œnanthol a fourni l'acétal correspondant $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{-CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$.

L'acroléine donne le produit saturé $\text{CH}^2(\text{OC}^2\text{H}^5)\text{-CH}^3\text{-CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$.

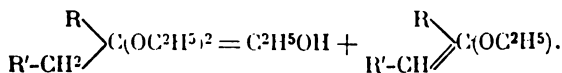
L'aldéhyde crotonique donne de même



Le furfurol, l'aldéhyde benzylique, le cuminol, l'aldéhyde métanitrobenzylique, l'aldéhyde anisique, le pipéronal, l'aldéhyde cinnamique, etc., ont été également soumis à la même réaction.

L. SIMON.

Sur l'action des réactifs qui enlèvent l'alcool; sur quelques acétals; L. CLAISEN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1019; 9.5.98). — Il s'agissait de trouver le moyen de passer des acétals aux composés non saturés correspondants, provenant de l'élimination d'une molécule d'alcool



L'auteur y arrive en chauffant avec un mélange d'anhydride phosphorique et de pyridine ou de quinoléine; la base neutralisant l'acide éthylphosphorique formé. On peut aussi employer un mélange de chlorure d'acide et de base pyridique. L. SIMON.

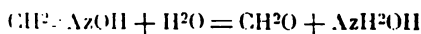
Préparation et propriétés de la formaldoxime; Wyndham R. DUNSTAN et Arnold L. BOSSI. (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 353; 5.98). — La *formaldoxime* $\text{CH}_2=\text{AzOH}$ n'a été obtenue jusqu'ici que sous forme gazeuse, ou en solution, ou sous la forme d'un polymère solide amorphe. Les auteurs ont réussi à obtenir ce composé à l'état liquide en décomp. son chlorhydrate par la quantité théorique de KOH et en distillant, sous pression réduite, en prenant certaines précautions. La formaldoxime est un liq. b. à 84° sous la pression ordinaire. Elle brûle avec une flamme livide en dégageant de l'acide cyanhydrique $\text{CH}_2=\text{AzOH}=\text{H}^2\text{O}+\text{C}\cdot\text{AzH}$. Elle se transforme très facilement à froid, plus difficilement à chaud en un polymère solide qui fournit de nouveau la formaldoxime liquide par l'action de la chaleur.

La formaldoxime se combine aux acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique pour donner des sels cristallisés qui résultent de l'union de 3 mol. de l'oxime avec une seule mol. d'hydracide ($\text{CH}_2\text{AzOH}\cdot 3\text{HCl}$).

L'*acétylformaldoxime* $(\text{CH}_3=\text{AzO}-\text{CO}-\text{CH}_3)_3$ s'obtient par l'action à froid de l'anhydride acétique sur une sol. étherée de l'oxime. Elle fond à 133° en se décomp. partiellement.

La *benzoylformaldoxime* $(\text{CH}_2\text{AzO}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5)_3$ fond à 159° en se décomposant.

Quand on chauffe la formaldoxime ou son chlorhydrate avec de l'eau ou une sol. alcaline faible, l'hydrolyse est très faible. Si l'on emploie, au contraire, comme agent d'hydratation une sol. chlorhydrique ou sulfurique diluée, une partie de la formaldoxime se dédouble en formaldéhyde et hydroxylamine, l'autre en acide formique et AzH_3 . La prépondérance de l'une ou l'autre réaction dépend de la concentration de l'acide, de la température et du temps de chauffe. Avec HCl faible, à 120°, après 2 heures de chauffe, il se produit peu de AzH_2OH ; au contraire, si l'on emploie HCl concentré à froid, ou pendant 6 à 7 minutes à chaud, l'hydratation se produit quantitativement, suivant l'équation :



Ces résultats peuvent être expliqués, soit par la transformation

partielle de la formaldoxime en formiamide, ou en admettant une forme tautomérique répondant à la formule

$$\begin{array}{ccc} \text{H-COH} & & \text{CH}^2 \\ \parallel & \text{ou} & | \\ \text{AzH} & & \text{AzH} \end{array} \text{O}.$$

Le chlorhydrate de la formaldoxime, réduit par Sn et HCl perd tout son azote à l'état d' AzH^3 . Le dérivé acétylé de cette oxime fournit, au contraire, un mélange d' AzH^3 et de méthylamine (1/3 de l'azote étant transformé en AzH^3 et 2/3 en méthylamine). Ceci indique que dans la mol. du dérivé acétylé $(\text{CH}^2\text{AzOCOCH}^3)^3$ les 3 Az ne sont pas liés de la même façon.

Le sodium réagit sur une solution étherée de CH^2AzOH en donnant un comp. crist. CH^2AzONa qui se décompose sous l'influence d'une élévation de temp. en donnant du cyanure de sodium.

La formaldoxime réduit la plupart des sels métalliques (HgCl^2 , AuCl^3 , SO^4Cu , etc.).

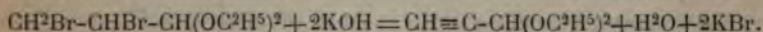
Elle donne, avec CH^3I , une combinaison $(\text{CH}^3\text{-AzOH})^3\text{CH}^3\text{I}$ déjà étudiée (*Chem., Soc.*, t. 71, p. 575).

A. VALEUR.

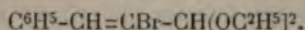
Aldéhyde propargylique et aldéhyde phénylpropargylique;

L. CLAISEN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1021; 9.5.98). — On n'avait pas encore préparé d'aldéhydes renfermant une fonction acétylénique.

L'acétal de l'aldéhyde propargylique $\text{CH}\equiv\text{C-CH(OC}^2\text{H}^5)^2$ s'obtient en traitant par la potasse alcoolique l'acétal de l'acroléine dibromée



De même pour l'aldéhyde phénylpropargylique : on part dans ce cas de l'acétal de l'aldéhyde monobromocinnamique



L'auteur décrit les propriétés des deux aldéhydes nouvelles et en particulier l'action des alcalis qui forment un formiate et de l'acétylène ou du phénylacétylène suivant le cas. L. SIMON.

Sur l'acétone-chloroforme; Frank K. CAMERON et H. A. HOLLY

(*Journ. Phys. Chem.*, t. 2, p. 322-334; 15.5.98). — Willgerodt et Geneiser ont montré que l'acétone et le chloroforme s'unissaient en présence de potasse pour donner naissance à deux produits, l'un solide (acétone chloroforme), répondant à la formule $(\text{CH}^3)^3\text{C(OH).CCl}^3$, l'autre liquide, bouillant à 170°, et possédant la même composition centésimale que le précédent. — L'isomère liquide se transforme dans l'isomère solide lorsqu'on le met en contact avec de l'eau, ou

qu'on le soumet à une série de distillations. — Les auteurs ont repris l'étude de ces deux corps, et ils sont arrivés aux conclusions suivantes :

L'acétone-chloroforme liquide n'est pas un composé défini, mais simplement un mélange du produit solide avec une petite quantité d'acétone, mélange qui bout d'une façon absolument régulière vers 170-171°. L'acétone-chloroforme solide ne forme pas d'hydrate défini; anhydre, il fond à 97°.

P. FREUNDLER.

Le pouvoir rotatoire des tartrates de méthyle et d'éthyle; James Wyllie RODGER et J. S. Strafford BRAME (*Chem. Soc.*, t. 73-74, p. 301; 5.98). — Les auteurs ont préparé ces corps par quatre méthodes différentes : 1° action de HCl sur un mélange d'acide tartrique et d'alcool; 2° suivant la méthode adoptée par Freundler; 3° par chauffage de l'alcool et de l'acide tartrique en tubes scellés; 4° par l'action de l'iodure alcoylé sur le tartrate d'argent.

Les déterminations de pouvoir rotatoire ont montré que ce dernier procédé donnait des produits à pouvoir rotatoire plus élevé. Les auteurs expliquent ce fait, soit parce que ces tartrates ainsi obtenus sont isomères et non identiques aux autres, soit mieux parce qu'ils renferment une petite quantité de substances plus actives.

Les pouvoirs rotatoires des tartrates de méthyle et d'éthyle, qui étaient respectivement de 2°,80 et de 9°,30 environ à 20° pour les corps obtenus par les autres méthodes, s'élevaient à 3°,30 à 1° et à 14°,3 à 14°,9 pour les substances préparées par les sels d'argent.

A. HÉBERT.

Isomérisie et activité optique : comparaison des pouvoirs rotatoires des monobenzoyl- et monotoluyltartrates diéthyliques; Percy FRANKLAND et J. Mac. CRAE (*Chem. Soc.*, t. 73-74, p. 307; 5.98). — Le tartrate d'éthyle nécessaire à la préparation des substances étudiées était obtenu par la méthode des tubes scellés.

Monobenzoyltartrate diéthylique. — 30 gr. de tartrate diéthylique chauffés au bain-marie sont additionnés de 14 gr. de chlorure de benzoyle; on maintient 3 heures et, après refroidissement, on agite avec une solution de CO^3Na^2 , on lave à l'eau, on dissout dans l'éther et on traite à nouveau au CO^3Na^2 . L'éther évaporé abandonne une huile jaunâtre à fluorescence verte qui, abandonnée sous une couche d'eau, dépose une masse solide cristalline fondant

à 59°; le fractionnement de cette masse donnait un corps fondant à 64°,5-65° correspondant à la substance cherchée.

Monoparatoluylltartrate diéthylique. — Préparation analogue à la précédente avec 40 gr. de tartrate éthylique et 15 gr. de chlorure de paratoluylo; des fractionnements convenables ont fourni le corps cherché fondant à 94°.

Monorthotoluylltartrate diéthylique. — Les auteurs indiquent diverses préparations exécutées avec des quantités diverses de tartrate d'éthyle et de chlorure d'orthotoluylo. Un excès du premier de ces composés donne de meilleurs rendements. Le corps obtenu purifié dans le pétrole léger fondait à 32°,5.

Monométatoluylltartrate diéthylique. — Même observation que ci-dessus. Après fractionnement dans le pétrole léger, on obtenait un corps fondant à 56°.

On déterminait les poids moléculaires, les pouvoirs rotatoires et les volumes moléculaires des substances préparées. Les résultats observés ont conduit les auteurs aux conclusions suivantes :

1° Le dérivé monobenzoylé et les trois substitutions monotoluyllées du tartrate d'éthyle sont tous aussi dextrogyres que le tartrate d'éthyle dont ils sont dérivés.

2° A basse température, le pouvoir rotatoire dextrogyre de ces corps est dans tous les cas plus grand que celui du tartrate d'éthyle; le contraire arrive à 100° pour les composés ortho et métatoluyliques.

3° A l'état fondu, le composé monobenzoylé possède le plus haut et le composé monorthotoluyllé le plus bas pouvoir rotatoire; le dérivé paratoluyllé présente une plus forte rotation que le dérivé méta.

4° En solution acétique, le pouvoir rotatoire est plus faible. La rotation du dérivé monoparatoluyllé est plus grande que celle du monobenzoylé; ce dernier, en solution benzénique, offre un pouvoir rotatoire plus faible.

5° Les poids moléculaires, déterminés dans l'acide acétique glacial, sont dans tous les cas sensiblement normaux.

6° La température a une influence marquée sur le pouvoir rotatoire; son élévation provoque une diminution des pouvoirs rotatoires. Ceux des monobenzoyl et monoparatoluylltartrates sont plus influencés que ceux des composés méta et orthotoluyliques.

7° Ce changement est plus faible dans le cas des composés monacidylés que dans celui des dérivés diacidylés.

8° L'élévation de température élève le pouvoir dextrogyre des tartrates méthylique et éthylique; elle diminue le pouvoir lévogyre

des dérivés dibenzoylés et ditoluylés, tandis qu'elle diminue le pouvoir dextrogyre des monobenzoyl et monotoluyltartrates.

9° Les tartrates monacidylés et diacidylés correspondants obtenus à l'état solide fondent à des températures voisines.

10° Les pouvoirs rotatoires des trois monotoluyltartrates isomères suivent l'ordre de leurs volumes moléculaires; il en est de même pour les trois ditoluyltartrates éthyliques, tandis que pour les dérivés méthyliques correspondants, le méta, quoique ayant un volume moléculaire plus grand que le para, a un pouvoir rotatoire plus faible.

11° Les pouvoirs rotatoires des monobenzoyl et monotoluyltartrates sont très voisins de ceux des monochloracétyltartrates correspondants; mais le pouvoir dextrogyre des monochloracétyltartrates augmente avec la température, tandis qu'il diminue pour les monobenzoyl et monotoluyltartrates.

12° Les volumes moléculaires des mono et diacidyltartrates avec radicaux acides aromatiques sont plus élevés que ceux calculés par la formule de Traube; le volume moléculaire du tartrate éthylique est presque identique à la valeur théorique, tandis que, pour le tartrate méthylique, il est supérieur aux chiffres trouvés dans la pratique.

A. HÉBERT.

Acides *cis* et *trans* tétraméthylène-1.3-dicarboniques et condensation de la formaldéhyde avec le malonate d'éthyle; E. HAWORTH et W. H. PERKIN (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 330; 5.98).

— Les auteurs ont repris les travaux de Markownikoff et Krestownikoff (*Annalen*, 1884, t. 208, p. 333) sur les acides 1.3-tétraméthylènedicarboniques. Ils montrent que l'action de l'éthylate de sodium sec sur l' α -chloropropionate d'éthyle donne après hydrolyse un mélange de deux acides tétraméthylènedicarboniques distincts des acides 1.2-tétraméthylènedicarboniques. L'un (*acide trans*) fond à 170-171° et ne donne pas d'anhydride, soumis à la distillation, il fournit un *anhydride* F. 49-50° qui régénère par hydratation, un *acide cis* fusible à 133-135°.

Les auteurs, dans le but d'obtenir ces acides, ont étudié la réaction de la formaldéhyde sur l'éther malonique en présence de diéthylamine comme agent de condensation. Ils ont isolé le méthylènemalonate d'éthyle $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)_2$ (*2-propènoate d'éthyle 2-méthyloute d'éthyle*), le propanetétracarboxylate d'éthyle $(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - (\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)_2$ (*pentanedioate d'éthyle 2,4-diméthyloute d'éthyle*) le tétraméthylènetétracarboxylate d'éthyle

$(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 \end{smallmatrix} > \text{C}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)_2$ et d'autres substances à point d'ébullition élevé.

Le méthylènemalonate d'éthyle $\text{CH}^2=\text{C}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)_2$ existe sous 3 formes : l'une isolée du produit de la réaction a l'aspect de la cire blanche et fond vers 150° ; elle a été appelée par les auteurs *paraméthylènemalonate d'éthyle*; à la distillation elle fournit entre autres produits une huile bouillant à $208-210^\circ$ qui constitue la forme simple du corps.

Cette huile, fixe 2 atomes de brome aussitôt après la distillation; mais si on l'abandonne à elle-même pendant 24 heures elle se convertit en une substance solide transparente se décomposant vers 250° et qui ne fixe plus le brome. Cette dernière forme constitue la *métaméthylènemalonate d'éthyle*.

Le paraméthylènemalonate d'éthyle, hydrolysé par la potasse alcoolique, fournit l'acide *cis*-1.3-tétraméthylènedicarbonique, bien qu'il soit absolument distinct de l'éther de cet acide. A. VALEUR.

Action du chlorure ferrique sur les éthers-sels des acides cétoniques; Robert Selby MORRELL et James Murray CROFTS (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 315; 5.98). — Les auteurs ont étudié l'action de FeCl^3 sur certains éthers d'acides cétoniques tels que le cétophénylparaconate d'éthyle et la lactone de l'oxalocitrate d'éthyle. L'action de FeCl^3 anhydre, en sol. étherée sur le premier de ces corps fournit un composé rouge solide crist., répondant à la formule $\text{FeCl}^3\text{C}^{13}\text{H}^{11}\text{O}^5$ et décomposable par l'eau. Avec l'oxalocitrate les auteurs ont obtenu une huile rouge $\text{FeCl}^3\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^9$ sol. dans l'alcool et l'acétone, insol. dans C^6H^6 et CCl^4 . Cette huile rouge est décomposée par l'eau en donnant un corps solide qui crist. dans le benzène et répond à la formule $\text{Fe}(\text{C}^{14}\text{H}^{17}\text{O}^9)^3$; il fond à 163° en se décomposant. A. VALEUR.

Action des iodures alcooliques sur le malate et le lactate d'argent; Thomas PURDIE et G. Druce LANDER (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 287; 5.98). — Purdie et Williamson ont montré (*Bull. Soc. chim.*, 1896, t. 16, p. 1875) que les éthers sels préparés par l'action des iodures alcooliques sur les sels d'argent sont toujours optiquement plus actifs que ceux préparés par éthérification directe. En essayant de préparer le malate d'isopropyle par cette méthode, ils ont obtenu un produit dont l'activité est près de deux fois et demie celle du malate de propyle normal. Ils démontrent que ce produit est en réalité un mélange de malate d'isopropyle et d'iso

propoxy (ou propoxy) succinate d'isopropyle. La réaction du lactate d'argent sur l'iodeure d'isopropyle se passe de même, le radical isopropyle remplaçant non seulement l'atome d'argent mais aussi l'hydrogène alcoolique.

Les auteurs montrent également que les lactates et malates d'éthyle préparés par la méthode aux sels d'argent sont souillés de produits plus actifs, probablement des éthoxy-éthers.

A. VALEUR.

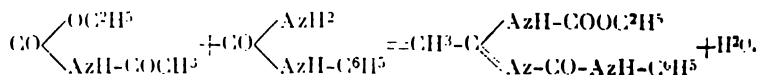
Action de l'ammoniaque et des amines sur l'acétyluréthane;
George YOUNG et Ernest CLARK (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 361-368; 5.98). — Les auteurs ont étudié sur l'acétyluréthane l'action de AzH^3 en sol. alcoolique. A froid, cette action, d'ailleurs faible, donne lieu à la production d'acétate d'éthyle et d'acétylcarbamide; à 100° il y a production d'acétamide, en quantité presque théorique; à 150°, sous pression, au contraire, il se forme presque exclusivement de l'acétylurée. La sol. aqueuse de AzH^3 donne, au contraire, quelle que soit la température, de l'acétylurée; à 150° sous pression, on obtient de l'urée par hydrolyse de ce composé.

La méthylamine en sol. aqueuse ou alcoolique, réagit également sur l'acétyluréthane pour donner de la méthylacétylurée symétrique $CO < \begin{smallmatrix} AzH-COCH^3 \\ AzHCH^3 \end{smallmatrix}$, à 150° sous pression, il se produit également un peu de monométhylurée.

L'aniline n'agit pas à 100°, mais entre 125 et 160° sous pression, elle donne de l'acétylphénylurée et un peu d'acétanilide. L'action des α et β -naphtylaminés est analogue, bien que plus difficile.

La pipéridine, chauffée en sol. alcoolique à 150-155° avec l'acétyluréthane, fournit trois produits: la pipéridylecarbamide F. 105-107°, l'acétylpipéridylecarbamide F. 107°, 5-109° qui produit par hydrolyse le corps précédent, et enfin de l'acétylpipéridine, liq. bouillant à 223-224° sous 750 mm.

La phénylurée agit également sur l'acétyluréthane au-dessous de 120°, en donnant outre les produits de décomp. de la phénylurée (diphénylurée, urée, acide cyanurique et aniline) de l'acétylphénylurée symétrique. D'après les auteurs, ce dernier composé se formerait par l'hydrolyse d'un composé intermédiaire formé d'après l'équation suivante:



Enfin, l'acétamide chauffée à 160° avec de l'acétyluréthane fournit de l'acétylurée et de l'acétate d'éthyle.

A. VALEUR.

Sur l'action des alcools méthylique et éthylique sur l'acide o.-diazobenzène-sulfonique; E. C. FRANKLIN (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 455-467; 6.7.98). — L'auteur a modifié légèrement le mode de préparation de l'acide o.-diazobenzène-sulfonique; il procède de la façon suivante : 250 gr. de benzène et 300 cc. d'acide sulfurique fumant sont mélangés et la masse abandonnée à elle-même pendant 1 heure. On décante ensuite l'excès de benzène et on ajoute à la solution d'acide benzène-sulfonique de l'acide azotique fumant ($d=1,5$) par petites portions et en refroidissant jusqu'à ce qu'une nouvelle addition d'acide ne produise plus d'échauffement notable. On précipite ensuite par l'eau, on sature par CaCO_3 , on filtre et on évapore jusqu'à commencement de cristallisation. Le premier dépôt est constitué par du m.-nitrobenzène-sulfonate de Ca pur, qui fournit par réduction au moyen de H_2S en solution alcaline de l'acide m.-aminobenzène-sulfonique pur. — Les eaux-mères primitives sont évaporées à sec; le résidu redissous dans l'eau, est additionné d' AzH_3 et saturé de H_2S ; la liqueur est ensuite chauffée au bain-marie pour chasser l'excès de sulfure d'ammonium, sursaturée par HCl , filtrée, décolorée au noir animal et abandonnée à la cristallisation. Les trois acides isomériques se déposent, l'acide méta sous forme d'aiguilles, les deux autres en grands prismes lourds, de sorte qu'il est facile d'isoler complètement le premier par des lévigations. Pour séparer les isomères o. et p., on chauffe le mélange à 110°; l'acide para perd son eau de cristallisation et tombe en poussière, on passe le tout au tamis, et l'on obtient ainsi l'acide ortho-aminobenzène-sulfonique dont on achève la purification par une ou deux cristallisations dans l'eau bouillante. Cet acide a été ensuite diazoté en suspension dans l'alcool (25 cc. pour 10 gr.) à 50°, par un courant de vapeurs nitreuses; le diazoïque se précipite après addition d'éther sec, sous la forme d'une poudre cristalline blanche qui détone par la chaleur ou par le choc. — L'acide p.-aminobenzène-sulfonique se laisse difficilement diazoter par ce procédé.

L'auteur a étudié la décomposition de l'acide o.-diazobenzène-sulfonique par l'alcool méthylique et l'alcool éthylique dans diverses conditions. Sous la pression normale ou sous des pressions plus fortes ou plus faibles, on n'obtient jamais, avec l'alcool méthylique, que l'acide o.-méthoxybenzènesulfonique. L'amide correspondante cristallise en aiguilles blanches, f. à 171°, solubles dans l'alcool et

l'eau bouillante. — De même, avec l'alcool éthylique, on n'obtient que de l'acide éthoxybenzène-sulfonique dont l'amide fond à 156°; aiguilles solubles dans l'alcool, presque insolubles dans l'eau froide. — Le chlorure de l'acide o.-méthoxybenzène-sulfonique $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$, résultant de l'action de PCl_5 sur le sel de K, se présente sous la forme de lamelles ou d'aiguilles incolores, f. à 56°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther et dans la ligroïne.

Le produit principal de l'action de AzO^3H fumant ($d=1,52$) sur la p.-méthoxybenzène-sulfonamide à froid est un acide nitro-p.-méthoxybenzène-sulfonique $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{AzO}^2) \cdot \text{SO}_3\text{H}$. L'amide de l'aminocacide correspondant cristallise en aiguilles jaunes, f. à 140°. — On obtient, par contre, du m.-dinitrobenzène lorsqu'on fait agir dans des conditions analogues AzO^3H fumant sur les amides des acides m. et o.-méthoxybenzène-sulfonique et p.-éthoxybenzène-sulfonique.

P. FREUNDLER.

Sur le musc cétonique; A. BAUR-THURGAU (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1344; 13.6,98). — En 1892-1893, plusieurs demandes de brevets ont été faites en Allemagne et en France pour la préparation du musc artificiel par nitration de certaines cétones. D'après l'une de ces demandes de brevets, on obtient ces cétones par distillation sèche du toluylate, ou du valérienate de calcium, ou au moyen du toluène, du xylène par l'action du chlorure de l'acide valérianique et du chlorure d'aluminium; une autre méthode consiste à traiter le butyltoluène par l'anhydride benzoïque et l'acide phosphorique. D'après les recherches de l'auteur, ces cétones ne fournissent par nitration aucun produit de l'odeur du musc; mais si l'on introduit dans le butyltoluène ou dans le butylxylène un groupe acétyle on obtient alors des méthylcétones qui donnent, lorsqu'on les nitre, des dérivés ayant l'odeur du musc; il en est de même des butyryl- et valérylcétones. Les recherches de l'auteur ont montré, comme cela était à prévoir, que ces produits peuvent être dérivés du trinitrobutyltoluène ou xylène en remplaçant un groupe nitro par un des groupes cétoniques ci-dessus. L'auteur a préparé, au moyen du butyltoluène, une méthylcétone pure en traitant 1 partie de cet hydrocarbure en solution dans 20 parties de CS_2 et en présence de 6 parties d' AlCl_3 par 6 parties de chlorure d'acétyle. Cette cétone se présente sous la forme d'une huile à odeur aromatique agréable, Éb. 255-258°; elle fournit par nitration avec HAzO^3 à 100 0.0 à 0° un dérivé dinitré, F. 131° doué d'une forte odeur de musc. Il résulte des recherches sur la constitution de ce produit que le groupe cétonique ne s'y trouve pas fixé en position symétrique, mais bien

à l'une des positions occupées dans le trinitrobutyltoluène par un groupe nitro. L'auteur a étudié encore la méthylcétone dérivée du butylxylène; elle bout à 265° et cristallise en gros feuillets, F=48°. Son dérivé dinitré, F. 136°, est doué d'une forte odeur de musc. La butylxylcétone donne par oxydation au moyen du permanganate et à 60-68° de l'acide glyoxylique qui fournit par réduction l'acide mandélique correspondant, F. 120°; si l'on oxyde à une température supérieure à 70° l'acide glyoxylique est oxydé avec formation d'acides butylxylcarbonique, glyoxycarbonique et dicarbonique, etc. L'oxydation de la cétone au moyen de HAzO_3 étendu donne du dinitroxylène; enfin l'oxydation du musc cétonique lui-même au moyen de permanganate de potassium faite dans les mêmes conditions que celle de la cétone donne de l'acide dinitroglyoxylique. L'auteur décrit aussi la *butyrylcétone*, Eb. 290-295°, F. 50°, et la *valérylcétone*, b. 185-190° sous 14 mm. dont les dérivés dinitrés F. 128° à 151° sont doués d'une forte odeur de musc.

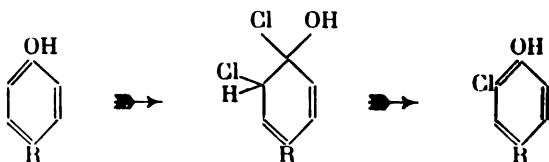
F. REVERDIN.

Action de l'iode sur le sel de plomb de la pyrocatéchine (note préliminaire); C. Loring JACKSON et W. KOC (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1457; 27.6.98). — Les chimistes qui ont cherché à préparer l'o.-quinone ont rencontré des difficultés qui proviennent du peu de stabilité de cette quinone vis-à-vis des oxydants; les auteurs du présent mémoire ont cherché à éviter les oxydants dans leurs essais de préparation et ils sont arrivés, en traitant le sel de plomb de la pyrocatéchine, bien desséché et mélangé à du chloroforme, par une solution d'iode dans le chloroforme, à obtenir une solution d'o.-quinone dans le chloroforme. Ils n'ont malheureusement pas pu l'isoler, mais les différentes réactions auxquelles ils ont soumis le produit de la réaction montrent qu'ils ont bien obtenu une solution de la combinaison cherchée. Ils ont aussi constaté que lorsqu'on chauffe au B-M pendant quelques minutes la solution chloroformique ci-dessus avec de l'aniline, il se forme la même dianilidoquinone-anile qu'avec la p.-quinone; il y a donc eu transformation de la dianilidoquinone-anile isomère qui prend sans doute naissance au début.

F. REVERDIN.

Action du chlorure de sulfuryle sur les phénols et leurs éthers; A. PERATONER (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 197; 11.4.98). — L'auteur démontre que SO_2Cl_2 donne avec le phénol, le phénol parachloré, tandis qu'avec les éthers du phénol il ne se forme aucun produit de substitution. — Le Cl libre, par contre, agit

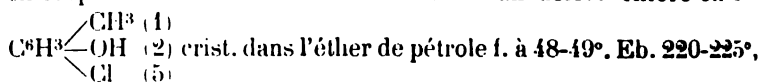
tout aussi bien sur le phénol que sur ses éthers. L'auteur démontre que tous les phénols dont la position para est libre sont chlorés en para par SO^2Cl^2 sans augmentation de température, les phénols dont la position para est occupée se dissolvent par contre dans SO^2Cl^2 avec abaissement de température, dans ce cas il y a chloration en ortho. — Jamais il ne se forme de phénol chloré en méta. — Le phénol parabromé donne avec SO^2Cl^2 le phénol parachloré avec élimination de Br. — Avec les polyphénols la chloruration se fait toujours en para, par contre les benzoates et les acétates ne réagissent pas. — Les auteurs en déduisent que le phénol dans la chloruration se trouve sous une forme cétonique, quoique le fait que les éthers oxydés des phénols se laissent chlorurer soit contraire à cette théorie. — Tous les phénols substitués (même pas en para) par AzO^2 , SO^3H , COOH , etc., ne réagissent pas avec SO^2Cl^2 . — D'après l'auteur l'action de SO^2Cl^2 serait d'abord additive avec rupture des doubles liaisons :



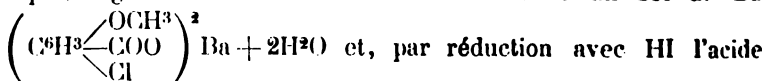
Pour établir ces formules il se base sur la formation du diiodure d'acétylène (Peratoner et Paterno).

Peratoner et Coronedi. — Essais avec des phénols dont la position para est libre.

Avec le phénol pur et SO^2Cl^2 pur on obtient exclusivement du p.-chlorophénol. Si SO^2Cl^2 est impur il se forme un peu de dichlorophénol-2,4. — L'ortho-crésol donne un dérivé chloré en 5 :



donne un dérivé benzoylé f. à $71-72^\circ$. — Le monochlorocrésol donne avec CHI_3 + KOH un éther méthylique Eb. $758^{\text{mm}}, 4, 212,6-214^\circ, 6$ qui oxydé par KMnO_4 donne l'acide 5-chlorométhylsalicylique, aiguilles f. à $81-82^\circ$. Cet acide donne un sel de Ba



2-chlorosalicylique f. à $171-172^\circ$. — Le benzoyl-o.-crésol, préparé d'après la méthode de Baumann, ne réagit pas avec SO^2Cl^2 . Le métacrésol donne avec SO^2Cl^2 le 6-chlorocrésol-3, aiguilles f. à

52-53°, Eb. 235°,9 dont l'éther méthylique bout à 215,5-217°,5. Par oxydation avec KMnO_4 on obtient l'acide 6-chloro-3-méthylxybenzoïque crist. dans l'ac. acétique étendu en aiguilles f. à 160-161°. Par réduction avec HI on obtient l'acide 6-chloro-3-oxybenzoïque f. à 169-170°. — La constitution de cet acide a été établie par sa transformation en p.-chloro-o.-nitrophénol. — Le thymol donne avec SO_2Cl_2 le p.-chlorothymol f. à 62-64° dont la constitution a été établie par sa transformation en thymoquinone f. à 45°. — Le p.-chlorothymol donne un éther méthylique, Eb. 251° qui par oxydation avec HAzO_3 donne plusieurs acides. Le benzoylthymol f. à 33° et l'o.-nitrophénol ne réagissent pas avec SO_2Cl_2 .

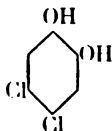
Peratoner et Vitale. — Essais avec les monophénols substitués en para.

En faisant agir SO_2Cl_2 sur le phénol p.-bromé à chaud (64°), on obtient l'o.-dichloro-p.-bromophénol, mais en faisant l'opération à 15° il y a élimination de Br et formation de p.-chlorophénol. — Le benzoyl-p.-bromophénol f. à 102-103° ne réagit pas avec SO_2Cl_2 . — Le p.-crésol donne avec SO_2Cl_2 le chloro-p.-crésol de Schall et Dralle, dont l'éther méthylique bout à 215-218° et donne par oxydation l'acide 3-chloro-anisique. Le benzoyl-p.-crésol f. à 141° ne réagit pas avec SO_2Cl_2 . — L'isopropylphénol f. à 61°, donne avec SO_2Cl_2 le 3-chloro-isopropylphénol-4, bouillant à 230-232° et l'éther méthylique à 246,7-248°,7. — Par oxydation de cet éther on obtient l'ac. 3-chloro-anisique. — L'acétyl-p.-cumophénol Eb. 238-240°, n'est pas attaqué par SO_2Cl_2 , par contre le p.-benzylphénol f. à 83° donne un chlorobenzylphénol Eb. 318-321° dont le Cl est probablement en ortho. — SO_2Cl_2 n'agit pas sur l'acétyl-p.-benzylphénol, le benzoyl-p.-nitrophénol ni le benzoate de l'ac. pierique.

Essais avec les polyphénols. — Un mélange équimoléculaire de pyrocatechine et de SO_2Cl_2 donne la monochloropyrocatechine f. à

80-81° C_6H_3 $\begin{cases} \text{OH} (1) \\ \text{OH} (2) \\ \text{Cl} (4) \end{cases}$. — Deux molécules de SO_2Cl_2 donnent la

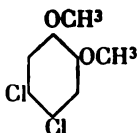
dichloropyrocatechine, aiguilles f. à 105-106°. La monochloro et la dichloropyrocatechine donnent avec PCl_5 le tétrachlorobenzène f. à 136-137°, d'où les auteurs déduisent la formule suivante pour la dichloropyrocatechine



La benzoylpyrocatechine préparée d'après Witt et Mayer ne réagit pas avec SO^2Cl^2 . Le pyrogallol, suivant qu'on le fait réagir avec 1, 2, 3 mol. de SO^2Cl^2 , donne les produits suivants : monochloropyrogallol f. à 143° donne un dérivé benzoylé f. à 140° ; dichloropyrogallol f. à 128° donne un dérivé benzoylé f. à 165° ; trichloropyrogallol crist. avec $3\text{H}^2\text{O}$ et fond à 175° , est identique au produit de Webster.

Peratoner et Ortoleva. — Essais avec les éthers-oxydes des phénols.

L'anisol et le phénétol donnent avec SO^2Cl^2 les comb. déjà connues : le p.-chloro-anisol et le p.-chlorophénétol. — Le méthyl-o.-crésol Eb. $167-170^\circ$ donne le p.-chloro-méthyl-o.-crésol. — Le méthyl-p.-crésol donne l'o.-chloro-p.-méthylcrésol. Eb. $215-217^\circ$. — Au moyen du gaïacol et de SO^2Cl^2 on obtient 3 produits : le monochlorogaïacol Eb. $239-241^\circ,5$ dont le dérivé benzoylé fond à $76-77^\circ$. — Le dichlorogaïacol, aiguilles f. à $71-72^\circ$, dont le dérivé benzoylé fond à $72-74^\circ$. — Le trichlorogaïacol fond à $107-108^\circ$ et son dérivé benzoylé à $128-129^\circ$. — Le benzoylgaïacol f. à $56-57^\circ$ ne réagit pas avec SO^2Cl^2 . — Au moyen du vératrol les auteurs ont obtenu le dérivé monochloré f. à 242° et le dérivé dichloré f. à $85-86^\circ$ qui répond à la formule



Les auteurs ont fait encore une série d'essais avec des phénols contenant des radicaux électronégatifs. — Sur ces derniers SO^2Cl^2 est sans action. Avec les aldéhydes (salicylaldéhyde, p.-oxybenzal-déhyde, vanilline, etc.) il y a chloruration. — Certains éthers-oxydes réagissent aussi avec SO^2Cl^2 (phényloxyde, xanthène, ac. phényloxyacétique, etc.).

G. F. JAUBERT.

Sur les produits colorés obtenus dans l'action de l'éthylate de sodium sur le chlorure de picryle; C. Loring JACKSON et W. F. BOOS (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 444-455; 6.7.98). — Le chlorure de picryle s'unit directement au méthylate de sodium en solution dans l'alcool méthylique, pour donner naissance au composé $\text{C}^6\text{HNa}(\text{AzO}^2)^3.\text{OCH}^3.\text{CH}^3\text{OH}$ qui se dépose sous la forme de prismes écarlates, peu solubles dans l'eau, insolubles dans le benzène. Ce corps se décompose vers 165° . Chauffé brusquement, il peut détoner. — Il se dissout dans l'alcool méthylique en se trans-

Ormant partiellement en trinitroanisole; l'alcool éthylique réagit d'une façon particulière, en se substituant aux groupements méthoxy de la façon à donner naissance au corps $C^6HNa(AzO^2)^3OC^2H^5.C^2H^5OH$, qui possède des propriétés analogues. — L'action du chlorure de picryle sur l'éthylate de sodium fournit principalement du picrate d'éthyle $C^6H^2(AzO^2)^3OC^2H^5$. — Avec l'alcool propylique sodé, on obtient, par contre, un composé d'addition répondant à la formule $C^6HNa(AzO^2)^3OC^3H^7.C^3H^7OH$; aiguilles rouges insolubles dans l'eau et le benzène; les acides décomposent facilement ce corps en donnant du *picrate de propyle* $C^6H^2(AzO^2)^3OC^3H^7$; aiguilles incolores, f. à 43°, solubles dans les dissolvants usuels. — L'isoamyrate de sodium s'unit également au chlorure de picryle; la combinaison répond à la formule $C^6HNa(AzO^2)^3OC^5H^{11}.C^5H^{11}.OH$ et se présente sous la forme d'une masse amorphe orangée, insoluble dans l'eau et le benzène, décomposable par les acides en alcool amylique et *picrate d'amyloxy* $C^6H^2(AzO^2)^3OC^5H^{11}$; ce dernier cristallise en lamelles hexagonales, f. à 69°, solubles dans l'alcool. Il est décomposé par l'eau et les acides. — Le chlorure de picryle s'unit également au benzylate de sodium en solution benzénique, pour donner naissance au composé $C^6HNa(AzO^2)^3OC^7H^7.C^7H^7.OH$; aiguilles rouges assez stables, insolubles dans l'eau et dans le benzène. Le *picrate de benzyle* $C^6H^2(AzO^2)^3OC^7H^7$ se présente sous la forme de lamelles incolores peu solubles dans l'alcool. — En traitant une solution concentrée de chlorure de picryle dans l'alcool méthylique par de l'eau de baryte, les auteurs ont obtenu un comp. répondant à la formule $[C^6H^2(AzO^2)^3OCH^3]^2Ba(OH)^2.10H^2O$. Ce corps s'obtient également en faisant agir la baryte sur une solution alcoolique de trinitro-anisol. Il se présente sous la forme d'aiguilles rouges, qui deviennent anhydres à 110° et qui régénèrent le trinitro-anisol sous l'action des acides. — Le dérivé calcique correspondant paraît être instable.

P. FREUNDLER.

Acide benzylorthocarboxylique; C. A. SOCH (*Phys. Chem.*, t. 2, p. 364-370; 6.98). — L'acide $C^6H^5-CO-CO-C^6H^4COOH$ existe sous deux variétés: l'une blanche, l'autre jaune, dont la fusibilité présente les particularités signalées par Bancroft (*Phys. Chem.*, t. 2, p. 143; 1898) dans son étude d'ensemble sur les stéréoisomères.

Le passage de la variété blanche à la variété jaune se fait dans l'état solide à 65°. Le point de solidification normale, c'est-à-dire correspondant à un liquide où les deux variétés sont à l'état d'équilibre stable, est de 132°. Le point de fusion de la variété jaune

est 146°,5 et de la variété blanche, voisine de 130°. Le mélange eutectique instable se solidifie à 112°. La proportion de la variété blanche dans la masse fondue augmente à mesure que la température s'élève. La chaleur de transformation des deux variétés doit passer par 0 à une température intermédiaire entre 65 et 137°.

LE CHATELIER.

Ether benzoïque de l'acide acéthydroxamique ; F. K. CAMERON (*Phys. Chem.*, t. 2, p. 376-381; 6.98). — L'éther $\text{CH}_3\text{-COH}=\text{Az-O-CO-C}^6\text{H}_5$ présente deux isomères : l'un α , fondant à 99°, et l'autre β , à 70°. Le point de solidification normal du mélange fondu est 95°; le point de solidification eutectique, 65°. La modification β se transforme spontanément à la température ordinaire avec dégagement de chaleur dans la modification α qui est seule stable. On prépare la variété β en dissolvant α dans la ligroïne et refroidissant rapidement.

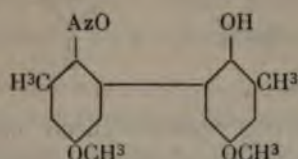
LE CHATELIER.

Rectification au sujet des acides sulfaminiques aromatiques libres ; C. PAAL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1327; 13.6.98). — Dans un mémoire récent (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1234) Junghaber a avancé que les acides sulfaminiques aromatiques n'ont pas été isolés jusqu'ici à l'état libre; l'auteur rappelle qu'il a obtenu et décrit, il y a deux ans, avec Jänicke les acides p. tolyl et α naphtylsulfaminiques, puis plus tard, avec Lowitsch, l'acide benzylsulfaminique. La formation des sels d'ammonium des acides sulfaminiques au moyen des oximes et de l'acide amidosulfonique était aussi connue.

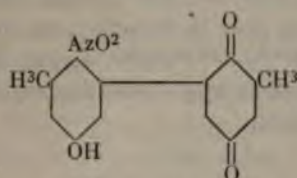
F. REVERDIN.

Sur le cédrirète ; R. NIETZKI et R. BERNARD (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1334; 13.6.98). — A. W. Hofmann a montré en 1878 qu'une quinone particulière décrite par Liebermann sous le nom de céru-lignone était une tétraméthoxy-diphénylquinone et qu'elle était caractérisée par les mêmes propriétés et la même origine qu'un composé décrit quarante ans auparavant par Reichenbach sous le nom de *cédrirète*, dénomination qui fut dès lors rétablie. En 1878 également, l'un des auteurs avait obtenu par oxydation de l'éther diméthylque de l'hydrotoluquinone un composé de propriétés semblables et qu'il supposait être de constitution analogue. La formule de constitution du cédrirète n'étant cependant pas encore connue d'une manière certaine, les auteurs ont repris l'étude du composé obtenu en 1878; entre temps, K. Brunner a préparé récemment par oxydation de l'hydrotoluquinone quelques substances

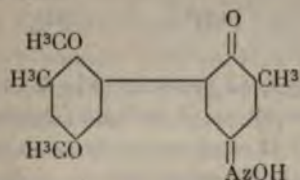
qui appartiennent sans doute à la même classe de combinaisons. Les auteurs ont d'abord cherché à transformer leur produit d'oxydation en *oxime*; ils ont obtenu une monoxime qui pourrait être considérée comme une véritable oxime de la quinone ou comme un nitrosophénol de la formule



Quoique cette formule paraisse moins plausible que celle d'une véritable oxime, elle explique le mieux l'action de l'acide nitrique sur ce composé; lorsqu'on chauffe l'oxime avec HAzO^3 on obtient une substance $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{AzO}^5$ renfermant deux groupes méthyles en moins et possédant en outre un hydroxyle, car elle donne un dérivé monoacétylé F. 143°; cette substance correspond à la formule

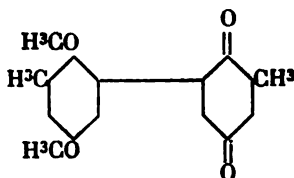


Mais une étude comparative plus approfondie de leur produit d'oxydation et des composés obtenus par Brunner par l'oxydation de l'hydrotoluquinone conduisit les auteurs à supposer que la substance ci-dessus dériverait plutôt d'un composé correspondant à la formule asymétrique



ou à la formule tautomère nitrosophénolique. Le résidu quinone-oxime aura été oxydé en nitrophénol tandis que l'autre noyau aura éliminé ses deux groupes OCH_3 pour se transformer en p.-quinone. Le cédrirète de la diméthylhydrotoluquinone corres-

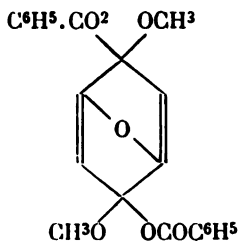
pondrait donc dans cette hypothèse à la formule



Cette manière de voir demande encore de nouvelles preuves expérimentales, mais si elle est reconnue exacte il faudra distinguer la combinaison en question du cédrirète de Liebermann et Hofmann dont la formation ne s'accorderait pas avec les considérations ci-dessus.

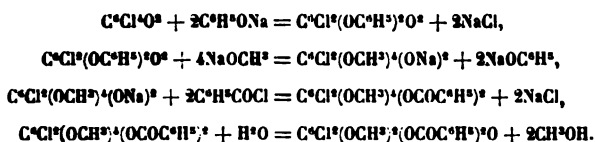
F. REVERDIN.

Sur l'oxyde du dichlorométhoxyquinonedibenzoylméthylacétal; C. Loring JACKSON et H. A. TORREY (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 395-429; 14.6.98). — Les auteurs ont décrit précédemment, en collaboration avec M. Grindley, un composé répondant à la formule $C^6Cl^2(OCH^3)^2(CO^2C^6H^5)^2O$, auquel ils ont donné le nom d'oxyde de dichlorométhoxyquinonedibenzoylacétal et auquel ils attribuent la constitution :



Pour préparer ce corps, on procède de la façon suivante : on traite 50 gr. de chloranile pulvérisé par une solution de 50 gr. de phénol dans 50 gr. de KOH concentrée ; le produit brut est lavé avec H^2O , puis additionné de méthylate de sodium (5 gr. Na pour 120 cc. d'alcool méthylique), puis le dérivé sodé ainsi obtenu est transformé en dérivé benzoylé par addition de chlorure de benzoyle (22 gr.). Le produit est lavé avec de la soude diluée, puis avec de l'eau et enfin chauffé avec SO^4H^2 ($d=1,44$) au réfrigérant ascendant pendant 20 minutes. L'oxyde ainsi obtenu est recristallisé

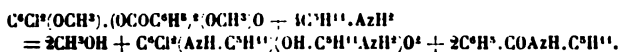
dans l'alcool et le chloroforme. Ces réactions peuvent être représentées par les équations suivantes :



La soude diluée transforme cet oxyde lentement à froid, rapidement à chaud, en acide chloranilique. Le méthylate de sodium le dédouble en benzoate de méthyle et dichlorodiméthoxyquinone :



Si l'on traite d'une façon analogue le *dérivé éthylique* $\text{C}^6\text{Cl}^2(\text{OC}^2\text{H}^5)^2(\text{OCOC}^2\text{H}^5)^2\text{O}$, on tombe sur le diméthylacétal de la même dichlorodiméthoxyquinone; donc les groupements éthoxy ont été remplacés par des groupements méthoxy. La réaction inverse peut être effectuée dans des conditions analogues. — L'action de l'isoamylamine sur une solution benzénique bouillante de l'oxyde primitif est assez singulière; l'un des groupes OCH^3 est remplacé par le radical $\text{AzH}.\text{C}^3\text{H}^{11}$, l'autre est simplement saponifié et remplacé par l'oxyhydrile; ce dernier ayant des propriétés acides, on obtient le sel d'amylamine correspondant; en même temps les groupes benzoyles sont saponifiés :



On obtient ainsi le sel d'isoamylamine de la dichloroisoamylamino-oxyquinone, qui cristallise dans un mélange de benzène et d'alcool méthylique en aiguilles rouges, non fusibles sans décomposition. Ce sel est soluble dans les dissolvants organiques, sauf l'éther, la ligroïne et CS^2 , et insoluble dans H^2O . HCl dilué le transforme dans le phénol correspondant $\text{C}^6\text{Cl}^2(\text{AzH}.\text{C}^3\text{H}^{11})\text{O}^2.\text{OH}$. — BaCl^2 donne un précipité violet, $\text{Ag}.\text{AzO}^3$ un précipité pourpre.

Le sel d' $\text{Ag} \text{C}^6\text{Cl}^2(\text{AzH}.\text{C}^3\text{H}^{11})\text{OAg}.\text{O}^2.2\text{H}^2\text{O}$, obtenu en traitant par AzO^3Ag une solution alcoolique du sel d'amylamine, cristallise en aiguilles grisâtres, peu solubles dans l'alcool et H^2O . — Le sel *anhydre* est amorphe et rougeâtre, insoluble dans l'alcool et H^2O . — Le sel de $\text{Ba} [\text{C}^6\text{Cl}^2(\text{C}^3\text{H}^{11}\text{AzH}).\text{O}^3]^2\text{Ba}.2\text{H}^2\text{O}$ cristallise en lamelles violettes, peu solubles dans H^2O à froid. — Le phénol libre $\text{C}^6\text{Cl}^2(\text{AzH}.\text{C}^3\text{H}^{11})\text{O}^2.\text{OH}$ se présente sous la forme d'aiguilles bronzées, f. à 188° , solubles dans les dissolvants organiques, dans

SO^4H^2 et les alcalis avec une couleur pourpre. — Dans l'action de l'isoamylamine sur l'oxyde primitif, il se forme également une certaine quantité d'un produit jaune amorphe, peu stable, qui répond sensiblement à la composition



En chauffant une solution benzénique de chloranile avec de l'isoamylamine, on obtient de la *dichlorodiisoamylaminoquinone* $\text{C}^6\text{Cl}^2(\text{AzH}.\text{C}^5\text{H}^{11})^2\text{O}^2$, sous la forme d'aiguilles aplaties, f. à 225° , peu solubles dans l'alcool, insolubles dans H^2O . — Le même produit est obtenu en faisant agir l'isoamylamine sur le dichlorodiméthoxyquinonediméthylidibenzoylacétal. — Le *chloranilate d'isoamylamine* $\text{C}^6\text{Cl}^2(\text{OH}.\text{AzH}^2\text{C}^5\text{H}^{11})^2\text{O}^2$ se présente sous la forme d'une masse cristalline pourpre, peu soluble ou insoluble dans la plupart des dissolvants organiques.

L'action de la diisoamylamine sur l'oxyde primitif est tout à fait comparable à celle de la mono-isoamylamine. Elle donne naissance au sel de *diisoamylamine de la dichloro bis-diisoamylamino-oxyquinone* $\text{C}^6\text{Cl}^2[(\text{C}^5\text{H}^{11})^2\text{Az}.\text{[OH}.\text{AzH}^2(\text{C}^5\text{H}^{11})^2\text{O}^2]$; cristaux brunâtres, f. à 165° , solubles dans les dissolvants organiques. Les solutions de ce corps donnent un précipité verdâtre avec l'acétate de plomb. — La diisoamylamine réagit sur le chloranile en solution benzénique à chaud en donnant de la *dichloro bis-diisoamylaminoquinone* $\text{C}^6\text{Cl}^2[(\text{C}^5\text{H}^{11})^2\text{Az}]^2\text{O}^2$, aiguilles noirâtres peu stables, f. à 77° , solubles dans les dissolvants organiques et SO^4H^2 , insolubles dans H^2O .

L'action de la phénylhydrazine sur l'oxyde primitif est analogue à celle de l'isoamylamine. — Le *dichlorodiméthoxyquinonediméthylidiacétal* $\text{C}^6\text{Cl}^2(\text{OCH}^3)^4(\text{OCOCH}^3)^2$, préparé comme le dérivé benzoylé, cristallise dans un mélange d'alcool et de chloroforme en prismes blancs appartenant au système clinorhombique: il fond à 178° et se dissout dans la plupart des dissolvants organiques, sauf la ligroïne et CS^2 ; il est insoluble dans H^2O . — SO^4H^2 dilué le décompose en donnant de l'acide chloranilique. — Le *diéthylacétal correspondant* $\text{C}^6\text{Cl}^2(\text{OC}^2\text{H}^5)^4(\text{OCOCH}^3)^2$ se présente sous la forme de tables rhombiques f. à 121° , solubles dans les dissolvants organiques, insolubles dans l'eau.

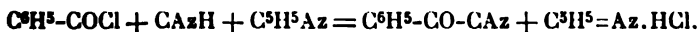
Les auteurs ont remarqué que SO^4H^2 ($d=1,44$) agit sur certains diphénoles en donnant naissance à des oxydes du type suivant: $(\text{C}^6\text{H}^4\text{OH})^2\text{O}$. Ils ont également préparé un certain nombre de composés nouveaux: le *tétrabromogayacol* $\text{C}^6\text{Br}^4(\text{OCH}^3)\text{OH}$ par l'action directe de Br sur le gayacol à 100° ; prismes ou aiguilles f. à 163° ,

solubles dans les dissolvants organiques et les alcalis, insolubles dans H^2O . — Le *tribromovératrol* $C^6HBr^3(OCH^3)^2$, obtenu en chauffant le tribromogayacol avec l'iodure de méthyle et l'alcool méthylique sodé; aiguilles blanches f. à 87° , solubles dans les dissolvants organiques. — Les auteurs ont étudié également, mais sans grands résultats, les produits verdâtres résultant de l'action des alcoolates alcalins sur certaines quinones substituées.

P. FREUNDLER.

Notice sur un nouveau mode de formation des cyanures d'acides organiques; L. CLAISEN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1023; 95.78). — L'auteur a souvent recommandé l'emploi des bases tertiaires telles que la quinoléine, la pyridine ou la diméthylaniline pour s'emparer du gaz chlorhydrique mis en liberté dans la réaction des chlorures d'acides sur diverses substances (alcools, phénols, amines, dicétones, acides cétoniques, etc.) dont on veut former les dérivés acides.

Pour préparer un nitrile d'acide α -cétonique il suffit donc d'ajouter la pyridine au mélange en solution étherée d'acide cyanhydrique et du chlorure d'acide



42 gr. d'acide cyanhydrique ont ainsi fourni 133 gr. de cyanure de benzoyle et 55 gr. de dicyanure de dibenzoyle. Ce composé se forme presque exclusivement si l'on intervertit l'ordre des mélanges, si par exemple on verse le chlorure d'acide dans le mélange d'acide cyanhydrique et de pyridine.

L. SIMON.

Sur l'action de l'acide azotique sur la tribromo-acétanilide; William B. BENTLEY (*Ann. chem. journ.*, t. 20, p. 472-481; 6.7.98). — L'acide azotique fumant ne réagit pas à froid sur la tribromo-acétanilide; à chaud, une partie seulement de cette dernière est transformée en un produit liquide incristallisable. Il en est de même en solution acétique. — Si, au contraire, on fait agir l'acide azotique fumant sur une solution acétique de tribromaniline, on obtient facilement de la dibromonitraniline. — Lorsqu'on soumet la tribromacétanilide à l'action prolongée de l'acide azotique concentré ordinaire, on obtient une certaine quantité de benzène tétrabromé f. à 92° . — L'acide azotique dilué fournit des résultats différents: si, par exemple, on chauffe 15 gr. de tribromacétanilide avec 150 cc. d'ac. acétique à 80° , 0 et qu'on ajoute peu à peu 150 cc.

d'acide azotique ($d=1,4$), on obtient environ 5 à 6 gr. de bromanile et une petite quantité de dibromodinitrométhane. — Le bromanile a été caractérisé par sa transformation en *dibromodiéthoxyquinone* $C_6O^2Br^2(OC^2H^5)^2$. Cette transformation peut s'effectuer de bien des façons : en chauffant le bromanile avec une solution alcoolique d'éthylate de sodium, ou avec de l'alcool absolu et de l'acétate de potassium fondu (rendement 50 0/0), ou du carbonate de sodium, ou encore de l'oxyde d'argent. La dibromodiéthoxyquinone cristallise dans l'alcool en prismes anorthiques orangés f. à 139° , solubles dans les dissolvants organiques et les acides minéraux concentrés, insolubles dans l'eau.

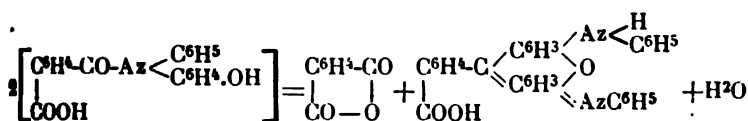
P. FREUNDLER.

Sur l'allofluorescéine; Br. PAWLEWSKI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1302; 13.6.98). — Sans vouloir répondre en détail aux opinions émises dans le mémoire de R. Meyer sur la fluorescence (*Bull.*, t. 20, p. 497) l'auteur réitère qu'on peut obtenir l'allofluorescéine sous la forme d'une poudre amorphe complètement blanche qui est fluorescente en solution alcaline et qui ne se présente pas seulement sous la forme d'une substance ressemblant à de la cire. Il peut ajouter aujourd'hui que cette poudre est en réalité cristalline sous le microscope et que même le produit jaunâtre chauffé avec de l'anhydride acétique à $130-150^\circ$ donne des cristaux incolores dont les solutions sont fluorescentes. Ce corps n'ayant pu être ni acétylé ni benzoylé, l'auteur considère comme exacte la formule qu'il a donné de l'allofluorescéine. On obtient des combinaisons semblables mais non fluorescentes au moyen de la pyrocatéchine et de l'hydroquinone, elles sont plus pures que l'allofluorescéine. L'auteur ne peut souscrire à l'opinion de R. Meyer, qui considère l'allofluorescéine comme un composé de nature problématique.

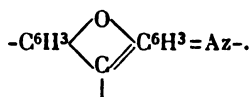
F. REVERDIN.

Action de l'anhydride phtalique sur la p. et la m.-oxydiphénylamine; A. PIUTTI et R. PICCOLI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1327; 13.6.98). — En étudiant l'action de l'anhydride phtalique sur la p. et la m.-oxydiphénylamine, les auteurs sont arrivés aux résultats suivants : les acides phtalamiques doublement substitués, dont ils avaient constaté la formation en faisant réagir l'anhydride phtalique sur les amines secondaires, prennent également naissance avec les oxydiphénylamines; ils sont moins stables et se décomposent déjà à la température de la fusion avec formation d'anhydride et d'eau. Lorsqu'on emploie la m.-oxydiphénylamine, l'acide

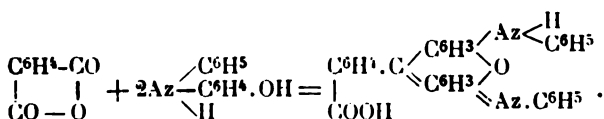
phthalaminique, incolore par lui-même, se transforme en une diphenylrhodamine colorée en violet intense.



Les dérivés de l'acide phthalaminique dans lesquels l'hydrogène carboxylique est remplacé par un radical alcoolique se décomposent déjà au-dessous de leur point de fusion. Si c'est l'hydrogène du groupe phénolique qui est substitué, il ne se forme pas de matière colorante; ou si elle prend naissance c'est à une température supérieure au point de fusion. Il se forme dans ce cas le groupement quinonique



Il ne se forme pas de phthalides substitués ou tout au moins n'a-t-on pas pu en isoler. Lorsqu'on opère avec la m.-oxydiphénylamine, l'élimination d'eau a lieu entre les atomes d'hydrogène du groupe phényle de deux molécules d'amine et l'atome d'hydrogène carboxylique de l'anhydride phthalique, de telle sorte qu'il se forme, à la place de la phthalide, la rhodamine correspondante :

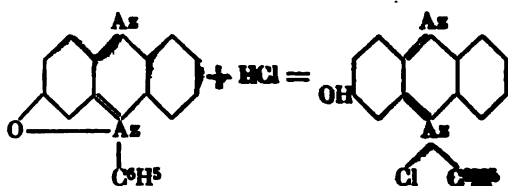


On trouve dans la partie expérimentale la description des recherches qui conduisent aux résultats ci-dessus et qui ont été faites en faisant réagir une molécule d'anhydride phthalique sur une molécule de p.-oxydiphénylamine, ainsi que sur deux molécules de cette amine, et une molécule d'anhydride sur une molécule de m.-oxydiphénylamine.

F. REVERDIN.

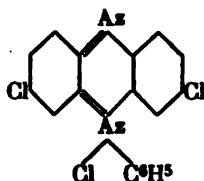
Relations entre les safranines, les isorosindulines et les rosindulines; O. FISCHER et E. HEPP (*D. ch. G.*, t. 31, p. 299; 28.2.98). — Les auteurs étudient l'action du PCl_5 sur les dérivés

oxygénés des col. aziniques. Cette réaction peut être représentée par le schéma suivant :

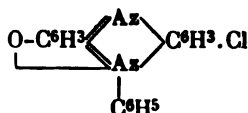


Les auteurs estiment que cette réaction parle en faveur de la formule o.-quinoidique proposée dernièrement par Nietzki.

Safranol + PCl_5 . — 1 p. safranol, 4,5 p. POCl_3 et 2 p. PCl_5 donnent à la temp. du bain-marie un dérivé trichloré répondant à la constitution

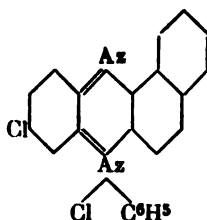


et dont les auteurs analysent le sel d'or et le nitrate peu soluble. Ce dérivé trichloré donne, par ébullition avec H_2O , la monochloroaposafranone



avec l'aniline on obtient une matière colorante violette, la chlorophénylaposafranine.

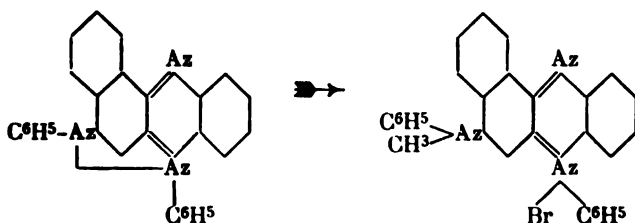
Isorosindone + PCl_5 . — La réaction a lieu dans les mêmes conditions que pour le safranol, mais on chauffe à 110-111°. Le produit obtenu est, dans ce cas, simplement dichloré.



Les auteurs donnent les analyses du nitrate et des sels de platine

mat. d'or. — Le chlorure de chlorophénylnaphthazonium donne avec l'aniline la phényl-isorosinduline $C^{23}H^{10}Az^3Cl$, dont la base fond à 168-170°.

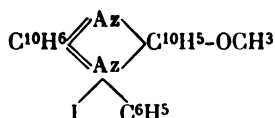
Phénylrosinduline + CH^3Br . — La réaction a lieu en tube scellé à 100° suivant le schéma



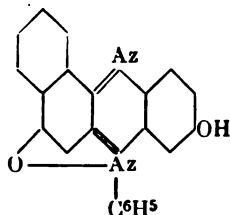
Le dérivé méthylé obtenu donne, sous l'action de KOH , de la rosinduline F. 289° et de la monométhylaniline.

Phénylisorosinduline + CH^3I . — Cet isomère de la mat. col. ci-dessus présente les mêmes propriétés, mais l'addition se fait dans le noyau benzénique.

L'isorosindone + CH^3I donne le dérivé suivant :



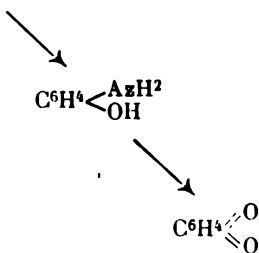
dont les sels d'or et de platine ainsi que le nitrate sont analysés. Les auteurs ont encore préparé la méthoxyrosindone et le naphthosafranole isomère de celui obtenu par Jaubert.



G. F. JAUBERT.

Sur l'oxydation de l'aniline ; E. BAMBERGER et F. TSCHIRNER
D. ch. G., t. 31, p. 1522; 27.6.98). — On sait que l'aniline fournit par oxydation de nombreux dérivés, parmi lesquels l'azobenzène,

la benzoquinone, la dianilidoquinone-anilide, l'induline, le noir d'aniline, etc., sont des produits résultant d'une action oxydante plus ou moins profonde ou des produits de transformation de substances plus simples qui prennent naissance dans les premières phases de l'oxydation, mais qui n'ont pu être isolées comme telles jusqu'ici. Ces faits ont engagé les auteurs à étudier l'action de divers oxydants sur l'aniline, et l'un d'eux avait déjà remarqué autrefois qu'une solution d'acide hypochloreux libre agit sur cette base d'une autre manière que le chlorure de chaux. En reprenant cette étude ils ont obtenu par l'action de l'acide hypochloreux, en même temps qu'une résine noire, de l'azobenzène, du p.-amido-phénol et d'autres composés, parmi lesquels la benzoquinone-chlorimide qui résulte de l'action de l'acide hypochloreux sur le p.-amidophénol. Les auteurs ont supposé que ce dernier prenait lui-même naissance par transposition de la β . phénylhydroxylamine et ils ont en effet isolé du produit de la réaction du permanganate de potasse sur l'aniline en solution sulfurique et en présence d'une petite quantité de formaldéhyde du nitrosobenzène, ce qui revient au même; comme on sait d'autre part que l'aniline peut être transformée par oxydation en nitrobenzène, on peut représenter la réaction par le schéma suivant :

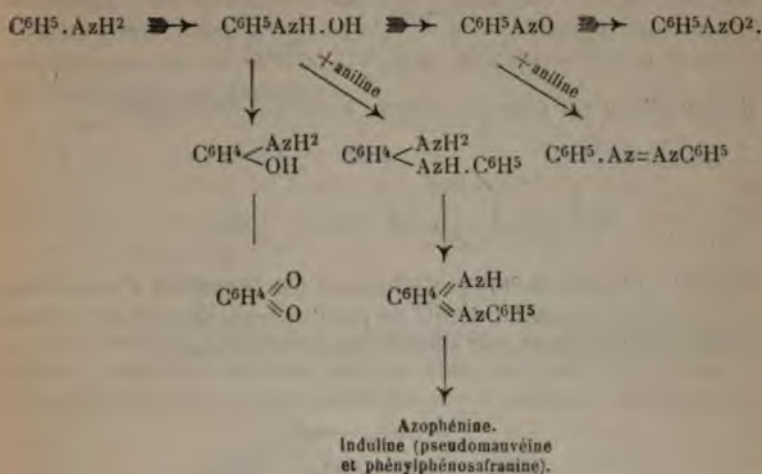


Parmi les autres produits de l'oxydation, les auteurs ont pu isoler sous la forme de son sulfate la p.-amidodiphénylamine



ce qui peut avoir de l'intérêt pour la théorie de la synthèse de certaines matières colorantes; cette base se forme sans doute par l'action de l'aniline sur la phénylhydroxylamine; sa présence explique aussi la formation de la phénylquinone-imide et sans doute celle de l'azophénine d'où dérive l'induline. La série étudiée

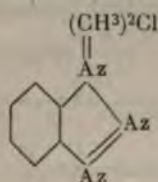
jusqu'ici des produits d'oxydation de l'aniline peut donc être représentée comme suit :



Les auteurs se proposent de rechercher encore à expliquer la formation de l'émeraldine et du noir d'aniline ainsi que d'étudier l'oxydation d'autres bases organiques.

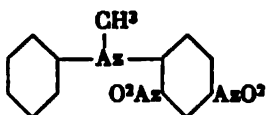
F. REVERDIN.

Sur les composés azammoniums; R. NIETZKI et A. RAILLARD (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1460; 27.6.98). — Les auteurs donnent le nom d'*azammoniums* aux dérivés alcoylliques quaternaires de la benzène-azimide qui correspondent à la formule type

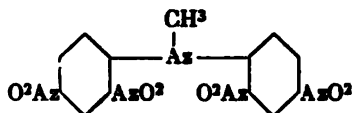


Des composés semblables ont été préparés par Zincke et ses collaborateurs ainsi que par Nietzki et Braunschweig en méthylant directement les azimides ou les azimidols, mais jusqu'ici on n'avait pas essayé de les préparer en traitant directement les o.-diamines alcoyllées asymétriques par l'acide nitreux; les auteurs ont obtenu des résultats pour quelques dérivés de la méthyldiphény-

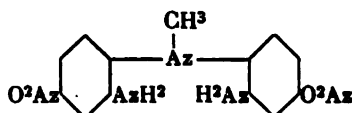
lamine. En partant de la méthyldinitrodiphénylamine de Leyman



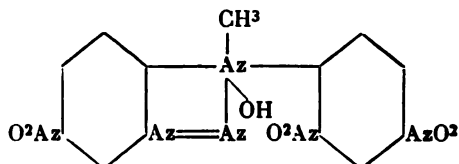
ils ont obtenu par nitration directe le *dérivé tétranitré*



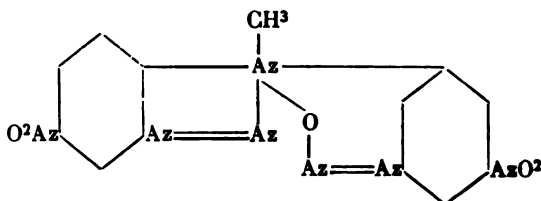
F. 210°, qui a été réduit partiellement par le sulfure d'ammonium en *dérivé monoamidotrinitré* ou par l'hydrogène sulfuré à chaud en *dérivé diamidodinitré* correspondant à la formule



confirmée par les recherches subséquentes. L'action de l'acide nitreux sur l'amidotrinitrométhyldiphénylamine a donné lieu à la formation de l'*hydrate de trinitrodiphénylméthylazammonium*



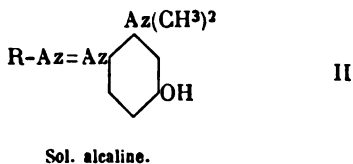
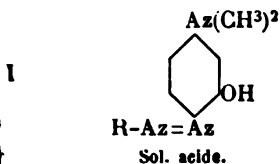
et sur la diamidodinitro-méthyldiphénylamine au composé



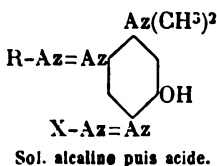
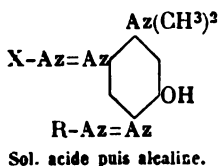
lequel prend naissance en deux phases.

Les auteurs ont aussi étudié l'action de l'anhydride acétique sur la monamidotrinitrométhyldiphénylamine et ils ont obtenu, comme ils l'avaient prévu d'après la constitution de ce produit une *base éthénylique* quaternaire $C^{15}H^{13}Az^5O^7$, F. 264°. F. REVERDIN.

Nouvelles matières colorantes disazoïques de la série du benzène; Carl BULOW et Hans WOLF (*D. ch. G.*, t. 31, p. 488. 23.3.98). — Le diméthyl.m.-aminophénol, sous l'action d'un diazoïque, peut donner deux séries de mat. col. suivant que la copulation a lieu en sol. alcaline ou acide, le groupe OH ou Az(CH₃)² servant de groupe directeur :



Ces matières colorantes monoazoïques donnent, par combinaison avec une seconde mol. du diazoïque, des disazoïques du schéma suivant, dont les auteurs préparent plusieurs représentants :



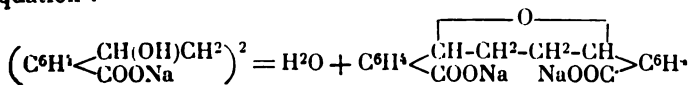
G. F. JAUBERT.

Notices; S. GABRIEL et G. ESCHENBACH (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1578; 27.6.98). — 1^o *Acide tétrahydrofurane-dibenzoïque*. — Les auteurs ont préparé cet acide en chauffant à 310° le sel $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COONa})^2$ obtenu en dissolvant dans la soude caustique

et l'alcool la dilactone $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CO})\text{CH}_2\text{CO})^2$. Cette dilactone elle-même prend naissance en dissolvant l'éthène-diphthalide $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CO})\text{CH}_2\text{CO})^2$ dans la potasse et l'alcool et en ajoutant en

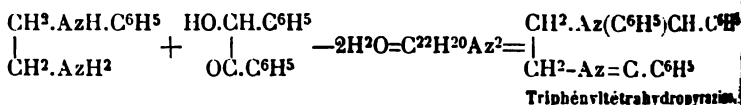
refroidissant de l'amalgame de sodium à la solution de l'acide éthylène-benzoylcarbonique $(\text{HCO}^2\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})^2$ qui s'est formé.

L'acide tétrahydrofurane-dibenzoïque obtenu en vertu de l'équation :

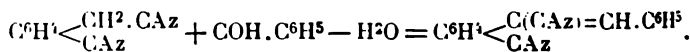


est en aiguilles; F. 208-210°; son *sel de Ba* est en prismes renfermant 3 aq. qu'il perd à 130°.

Benzoïne et éthylènephényldiamine. — On sait d'après Fischer que les o.-diamines réagissent avec la benzoïne, avec élimination de 2 mol. H²O et formation de dihydroquinoxalines. En remplaçant les o.-diamines alcoylées par une éthylène-diamine alcoylée les auteurs ont supposé qu'on obtiendrait un dérivé de la tétrahydropyrazine. Ils ont donc chauffé ensemble à 140° puis à 145-155° un mélange de benzoïne et d'éthylène-phényldiamine et ils ont obtenu en ajoutant HCl fumant à la solution alcoolique du produit de la réaction un chlorhydrate, F. 224°, correspondant à la formule C²²H²⁰Az².2HCl.H²O. Ce sel bouilli avec de l'eau abandonne HCl et se transforme en un composé cristallin, difficilement soluble dans l'alcool et fusible vers 156°. Les auteurs supposent que la réaction s'est passée d'après l'équation :



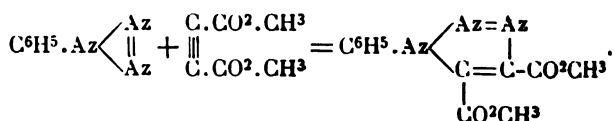
3° Cyanure d'o-cyanobenzyle et benzaldéhyde. — En chauffant un mélange des deux substances ci-dessus à 145° puis à 150° avec addition de 2 gouttes de pipéridine, qui active la condensation d'après Knövenagel, les auteurs ont obtenu l'*o.* *dicyanstilbène* CAz.C⁶H⁴C(CAz)=CH.C⁶H⁵ lequel cristallise en aiguilles blanches et feutrées, F. 125°, 5. Ce composé prend naissance en vertu de l'équation :



Il se décompose en dégageant de la benzaldéhyde lorsqu'on le chauffe avec HBr de D 1.47.

F. REVERDIN.

Sur la formation des dérivés de l'iminodiazol-4.2 (acide azothydrique), à partir des azoimides aromatiques et des éthers des acides acétylénecarboniques; A. MICHAEL, F. LUEHN et H. H. HIGBEE (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 377-395; 14.5.98). — La diazobenzène-imide réagit directement, à 100°, sur l'acétylène dicarbonate de méthyle, suivant l'équation :

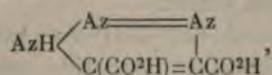


Le produit cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches, f. à 128°, insolubles dans H²O, solubles dans les dissolvants organiques. L'acide correspondant se présente sous la forme d'aiguilles prismatiques, f. avec décomposition vers 150°, solubles dans H²O et l'alcool. — Il donne des précipités blancs cristallins avec BaCl², CdSO⁴, Pb(AzO³)², FeCl³; le sel d'Ag C¹⁰H³Az³O⁴H³Ag².H²O est en fines aig. peu sol. dans H²O; celui de calcium C¹⁰H³Az³O⁴Ca.5H²O cristallise en prismes tronqués. — Lorsqu'on chauffe l'acide >150°,

il perd 2CO² et fournit l'iminodiazol corresp. $\text{C}^6\text{H}^3\text{-Az} \begin{cases} \text{Az}=\text{Az} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{cases}$;

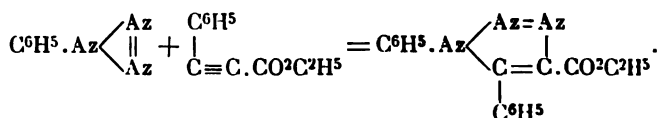
cristaux blancs f. à 56°, solubles dans H²O, l'alcool et les acides. Ce corps est volatil avec la vapeur d'eau et il possède une odeur aromatique. Le chlorhydrate se dissocie facilement. — Le chloroplatinate (C⁸H⁸Az³)²PtCl⁶.H²O cristallise en aiguilles prismatiques qui deviennent anhydres à 100°.

L'oxydation du phényliminodiazol, au moyen de KMnO⁴ en solution alcaline, ne fournit que de l'acide oxalique. — L'acide dicarbo- nique lui-même fournit un *dérivé nitré* f. à 204°; si l'on chauffe la nitrodiazobenzène-imide avec de l'éther acétylène dicarbonique, on obtient un autre *dérivé nitré* AzO².C⁶H⁴.Az³C²(CO²CH³)² qui cristallise dans l'alcool en aiguilles f. à 118°, solubles dans les dissolvants organiques, insolubles dans H²O. L'acide correspondant AzO².C⁶H⁴.Az³C²(CO²H)² fond en se décomposant vers 163°; lamelles solubles dans H²O bouillante. La réduction de cet acide au moyen de SnCl² et HCl, donne naissance à l'acide amidé AzH².C⁶H⁴.Az³C²(CO²H)²; prismes blancs f. à 226°, solubles dans H²O bouillante, les acides minéraux et les alcalis. — L'oxydation de ce dernier au moyen de KMnO⁴ en solution alcaline donne naissance à l'acide iminodiazoldicarbonique



prismes f. avec décomposition vers 201°, solubles dans H²O bouillante. Les sels alcalins de cet acide donnent : avec AzO³Ag, précipité jaunâtre, presque insoluble dans AzO³H; avec BaCl² et CaCl², précipités cristallins blancs; avec CuSO⁴, précipité bleu, soluble dans AzH³ et les acides minéraux. Cet acide iminodiazoldi- carbonique a déjà été obtenu par Bladin. — L'acide nitrophényl- iminodiazoldicarbonique se décompose lorsqu'on le chauffe à 160° en perdant CO² et en donnant du *p.-nitrophényliminodiazol* AzO².C⁶H⁴.Az³C²H²; cristaux granuleux, f. à 204°, solubles dans les dissolvants organiques bouillants. Ce dernier fournit par ré-

duction l'*aminophényliminodiazol* correspondant ; lamelles nacrées, f. à 139°, solubles dans H²O bouillante, dans les acides minéraux et dans le benzène. — La diazobenzène-inide se combine à l'éther phénylpropiolique, en vase clos à 100°, suivant l'équation :



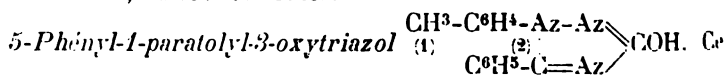
Le produit ainsi obtenu cristallise en aiguilles blanches, f. à 135°, solubles dans le benzène et l'acide acétique. L'acide correspondant fond à 183° ; masse cristalline soluble dans l'alcool et l'eau bouillante. — Le *sel de cuivre* (C¹⁴H¹⁰Az³·CO²)₂Cu cristallise en prismes bleus ; celui d'*Ag* est amorphe, peu soluble dans H²O. Le *sel d'ammonium* donne, avec BaCl², Pb(AzO³)₂ et CdSO⁴, des précipités blancs amorphes. Le *sel de Mg* cristallise en aiguilles.

P. FREUNDLER.

Formation d'oxytriazols au moyen des semicarbazides ; George YOUNG et Benjamin Mitchell STOCKWELL (*Chem. Soc.*, l. 73, o. 368 ; 5.98). — Les auteurs ont préparé un certain nombre d'oxytriazols par une méthode décrite antérieurement par Young et Annable (*Bull.*, 1897, p. 1332) et qui consiste dans l'oxydation, au moyen du perchlorure de fer, des semicarbazides en présence des aldéhydes aromatiques. Ils décrivent, outre ces corps, quelques composés qui ont servi à les préparer.

La *paratolylsemicarbazide* CH³-C⁶H⁴-AzH-AzH-COAzH² a été prép. par l'action du cyanate de potassium sur le chlorhydrate de paratolylhydrazine ; elle fond à 187-188° (Pinner indique 157-158°). Son *dérivé acétylé* fond à 212°,5, est soluble dans l'eau chaude ; son *dérivé benzoylé* fond à 218°.

La *paratolylazocarbamide* CH³-C⁶H⁴-Az=Az-CO-AzH² a été obtenue par oxydation de la semicarbazide correspondante en liq. acide au moyen de MnO⁴K. Elle fond à 112° et se dissout dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.



comp. peut être préparé en oxydant par Fe²Cl⁶ un mélange de C⁶H⁵CHO et de paratolylsemicarbazide, ou en chauffant en tubes scellés, un mélange de paratolylazocarbamide de benzaldéhyde et Fe²Cl⁶ dans l'alcool. F. 242°. Son *dérivé acétylé* crist. dans l'alcool dilué en aig. f. à 112-113° ; il est hydrolysé par ébullition avec CO³K² ou HCl dilué. Son *dérivé benzoylé* fond à 132°.

Le sel d'argent du phénylparatolyloxytriazol, traité par C^2H^5I , fournit le *phénylparatolyléthoxytriazol* $C^6H^5(C^7H^7)C^2Az^3-OC^2H^5$. F. 51-52°.

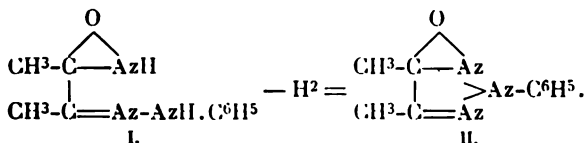
Le *5-phényl-1-β-naphtyl-3-oxytriazol* crist. dans l'alcool chaud en aig. F. 274-275°; son *dérivé acétylé* crist. dans un mélange de benzène et de ligroïne en aig. F. 142-143°; son *dérivé benzoylé* fond à 141-142°.

La *métanitophénylsemicarbazide* $AzO^2-C^6H^4-AzH-AzH-CO-AzH^2$ prép. par l'action de $COAzK$ sur le chlorhydrate de m.-nitrophénylhydrazine fond à 195° en se décomp., son *dérivé benzoylé*. F. 188-189°.

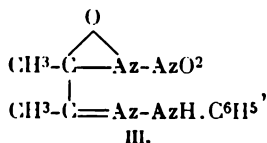
Métanitophénylazocarbamide $AzO^2-C^6H^4-Az=Az-CO-AzH^2$, F. 168-169°. — Le *5-phényl-1-métanitophényl-3-oxytriazol* $AzO^2C^6H^4-Az-Az \begin{array}{c} \diagup \\ C(OH) \end{array}$ crist. dans l'alcool en une poudre jaunâtre, fus. à 235°; son *dérivé acétylé* crist. dans l'alc. en prismes. F. 130-132°; le *dérivé benzoylé* fond à 168°. Enfin, le *nitrodiphényléthoxytriazol* $AzO^2-(C^12H^9C^2H^3OC^2H^5)$ obtenu par une méthode analogue à celle décrite plus haut, fond à 96° après crist. dans l'alcool.

A. VALEUR.

Sur l'oxydation des hydrazoximes; G. PONZIO (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 173; 11.4.98). — L'auteur en faisant agir Az^2O^4 sur les hydrazoximes n'a pas obtenu l'hydrazone de l'hydrocarbure dinitré et acidylé, mais bien un produit d'oxydation, qui diffère des osotriazols de v. Pechmann, par la présence d'un nouvel atome d'O et qui se laisse transformer en osotriazol; cette oxydation peut être effectuée aussi avec HgO . — Le schéma suivant est appliqué à la diacétylhydrazoxime

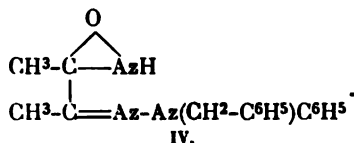


L'auteur suppose qu'il se forme un nitrate intermédiaire de la forme :



mais il n'a pu l'isoler.

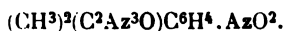
Diacétylbenzylphénylhydrazoxime $C^{17}H^{19}Az^2O$. — Obtenue au moyen de l'isonitrosoéthylméthylcétone et de la benzylphénylhydrazine : crist. dans l'alco. en feuillets jaunes, f. à 114-115°, sol. dans l'éther et $CHCl_3$, presque insoluble dans H_2O et l'éther de pétrole



2.3-Diméthyl-n.-phényl-1.2-oxypyrrro-1.4-diazol $C^{10}H^{11}Az^2O$. — Répond à la formule II et s'obtient en traitant la diacétylhydrazoxime en sol. étherée par Az^2O^4 ou par HgO en sol. chloroformique. — Crist. dans l'éther de pétrole en larges prismes f. à 92-93° donne un chlorhydrate f. à 120°, se laisse nitrer et donne avec $KMnO^4$ un acide carboxylique. — L'ac. iodhydrique réduit cette base et donne le diacétylphénylosotriazol Eb. 255° qui donne avec $HAzO^3$ un dérivé nitré f. à 127°. Ce dérivé mononitré a été obtenu déjà par v. Pechmann qui le prit pour un dérivé trinitré (*Liebigs's Ann.*, t. 262, p. 307).

Bromodiméthylphényloxypyrrrodiazol $C^{10}H^{10}Az^3OBr$. — S'obtient par bromuration directe. — Aiguilles f. à 109-110°, donnent par réduction ($Zn + HCl$) en sol. alc. le bromodiméthylphénylosotriazol $C^{10}H^{10}Az^3Br$ que l'on peut obtenir aussi par bromuration directe de l'osotriazol correspondant. — Aiguilles f. à 152-153°.

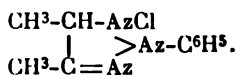
2.3-Diméthylnitrophényl-1.2-oxypyrrro-1.4-diazol



— S'obtient par nitration du corps II avec $HAzO^3$ fumant. — Aiguilles jaunes f. à 232-233°. — Par réduction donne le diméthylaminophénylosotriazol. Prismes f. à 123-124° dont le chlorhydrate f. à 240° et le dérivé acétylé f. à 134°.

Acide méthyl-n.-phényl-1.2-oxypyrrro-1.4-diazolcarboxylique. — S'obtient par oxydation de la combinaison II au moyen d'une sol. à 5/0 de $KMnO^4$. Aiguilles f. à 93°.

Action des ac. halogénés sur le 2.3-diméthyl-n.-phényl-1.2-oxypyrrro-1.4-diazol. — L'ac. chlorhydrique $D = 1,20$ donne à 150° une combinaison chlorée :

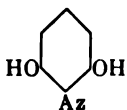


Cette subst. forme des prismes f. à 152°, Eb. 285°; est volatile avec

les vap. d'H²O. Donne un dérivé nitré, longues aiguilles f. à 116°, donne par oxydation un ac. carboxylique f. à 240-242° et donne des dérivés bromés et iodés.

G. F. JAUBERT.

Formation de l' $\alpha\alpha'$ -dioxypyridine; Siegfried RUHEMANN (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 350; 5.98). — L'auteur confirme la production de l' $\alpha\alpha'$ -dioxypyridine (*Bull. Soc. chim.*, 1898, t. 20, p. 527) dans la décomp. du dioxydinicotinate d'éthyle. On fait bouillir ce comp. pendant 2 heures avec HCl concentré. CO² se dégage; on concentre sous pression réduite, et l'on obtient le chlorhydrate de la dioxypyridine. La sol. de ce sel réduit les sels d'Ag et de Pt; elle est colorée en rouge violet par Fe²Cl⁶ mais cette coloration disparaît par l'addition d'un excès de réactif: le chlorhydrate décomp. par AzH³ fournit la dioxypyridine

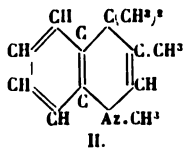
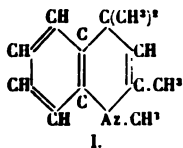


elle-même, F. 192-193°, assez stable à l'état sec mais verdissant par exposition à l'air humide. Comme la résorcine, elle est facilement oxydée par l'air en présence de AzH³ avec formation d'une matière colorante bleue.

L'auteur a également obtenu cette dioxypyridine en chauffant dans un appareil à reflux, avec HCl concentré, l'éthoxy- α -pyridone-dicarboxylate d'éthyle. Ce comp. chauffé à 130-140° avec HCl fumant, fournit comme l'ont montré Guthzeit et Dressel du chlorure d'ammonium et de l'acide glutaconique.

A. VALEUR.

Action de l'iodeure de méthyle sur la triméthylidihydroquinoléine et les indols. Sur la tétraméthylidihydroquinoléine; A. PICCININI (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 187; 11.4.98). — L'auteur a remarqué dans l'action de l'iodeure de méthyle sur la dihydroquinoléine qu'avant la formation du dérivé pentaméthylé il se formait un corps intermédiaire répondant à la tétraméthylidihydroquinoléine qui peut posséder l'une des deux formules :



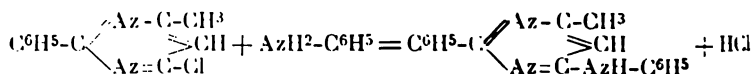
Le dérivé tétraméthylé par ses réactions avec les corps réducteurs

et les iodures alcoyiques, montre nettement la présence d'un groupe CH^3 à l'azote et d'une double liaison dans le noyau pyridique; les réactions avec les chlorures d'acides, d'autre part, démontrent la présence d'un groupe méthine de nature indolique. On chauffe en autoclave pendant 3 heures à 90° un mélange de 45 gr. de triméthylidihydroquinoléine et de 75 gr. de CH_3I . On obtient ainsi l'iodhydrate de tétraméthylidihydroquinoléine, feuillets f. à $227-228^\circ$. — Il se forme en outre les iodhydrates de tri et pentaméthylidihydroquinoléine que l'on sépare par cristallisation fractionnée. On saponifie par KOH alcoolique à 25 0/0 et on obtient une huile : Eb. 30 mm., $170-171^\circ$. Eb. 760 mm., 260° , volatile avec les vapeurs d'eau et donnant un picrate f. à $107-108^\circ$. En benzoylant avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.Cl} + \text{NaOH}$ on obtient la benzoyltétraméthylidihydroquinoléine, feuillets f. à 102° , stables en présence de KOH alc. mais saponifiés par HCl à 5 0/0. Le dérivé benzoylé du produit triméthylé se présente en feuillets jaunes, f. à $137-138^\circ$.

Par réduction du dérivé tétraméthylé, on obtient la tétraméthyl-tétrahydroquinoléine, huile jaunâtre ne devenant pas rouge à l'air et donnant un picrate $\text{C}^{13}\text{H}^{19}\text{Az.C}_6\text{H}_5.(\text{AzO}^2)^3\text{OH}$. Prismes jaunes f. à $148-149^\circ$. — La base tétrahydrogénée se combine facilement à l'iodure de méthyle pour donner une base quaternaire qui se volatilise à 240° sans fondre.

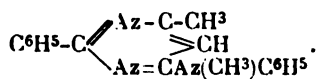
G. F. JAUBERT.

Recherches sur les imino-amines cycliques; dérivés des pyrimidines; H. L. WHEELER (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 481-490; 6.7.98). — L'auteur a étudié l'action des iodures alcooliques sur un certain nombre de pyrimidines substituées dans le but d'élucider la constitution de celles-ci. — La *phénylméthylanilido-pyrimidine*, obtenue en chauffant la phénylméthylechloropyrimidine avec de l'aniline



cristallise dans un mélange de benzène et d'alcool en petits prismes f. à $160-161^\circ$. Le *bromhydrate* est insoluble dans le benzène et soluble dans l'alcool; aiguilles incolores f. à 250° . — L'*iodhydrate* fond à 231° . L'*iodométhylate* $\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{Az}^3\text{I.2H}^2\text{O}$, s'obtient en chauffant la base avec de l'alcool méthylique et de l'iodure de méthyle à 105° pendant 7 heures; aiguilles f. à $210-213^\circ$ avec décomposition, solubles dans l'alcool et l'eau bouillante. Les alcalis décomposent

immédiatement ce corps en régénérant la phénylméthylanilidopyrimidine. La *phényldyméthylanilidopyrimidine*



s'obtient en chauffant la phénylméthylchloropyrimidine avec de la méthylaniline. Prismes incol. f. à 113°, solubles dans l'éther, l'alcool et le benzène, insolubles dans l'eau. Le *chloroplatinate* fond vers 122° en se décomposant. L'*iodhydrate* $\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{Az}^3\text{I} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ est soluble dans l'eau et l'alcool chaud; il fond à 198°. Le *nitrate* cristallise en prismes incolores qui se décomposent vers 170°. — L'*iodéthylate de phénylméthylanilidopyrimidine*, obtenu en chauffant la base avec de l'iodure d'éthyle à 120-130°, cristallise en aiguilles f. à 215°. Il renferme 1 mol. H^2O . Les alcalis le décomposent en régénérant la phénylméthylanilidopyrimidine. — La *phénylméthyléthylanilidopyrimidine* s'obtient, comme le dérivé diméthylé correspondant, au moyen de l'éthylaniline. Elle fond à 87° et cristallise en prismes solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau. — Le *chlorhydrate* fond à 210°; aiguilles solubles dans l'eau chaude. — Le *chloroplatinate* est un précipité jaune clair f. à 218°, insoluble dans l'eau chaude. L'*iodhydrate* est cristallisé en prismes. La phénylméthylanilidopyrimidine ne s'unit pas au bromure d'éthyle.

En chauffant à 170° un mélange de phénylméthylloxypyrimidine et d'iodure de méthyle, on obtient l'*iodométhylate* $\text{C}^{11}\text{H}^{10}\text{Az}^3\text{O} \cdot \text{CH}^3\text{I}$, sous la forme de prismes incolores solubles dans l'alcool, qui fondent vers 230° en se décomposant. — Les alcalis le décomposent en donnant l'*Az-méthylphénylméthylpyrimidone* correspondante $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}^3\text{O}$; prismes f. à 92°, solubles dans l'eau et les acides en formant des sels, ainsi que dans les dissolvants organiques usuels. — Le *nitrate* fond en se décomposant vers 195°; prismes incolores. — Le *chloroplatinate* est en prismes rouges décomposables vers 235°. — Le *chlorhydrate de méthylbenzamidine* $\text{C}^6\text{H}^5\text{C(AzH)AzHCH}^3 \cdot \text{HCl}$, préparé en traitant le chlorhydrate de l'éther benzimino-éthylrique par une solution de méthylamine à 33 0/0, cristallise en aiguilles incolores solubles dans l'eau.

P. FREUNDLER.

Sur la vératrine et sur quelques-uns de ses dérivés; George B. FRANKFORTER (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 358-373; 14.6.98). — Les auteurs ont étudié le produit pharmaceutique vendu sous le nom de vératrine (Merck, etc.), qui se présente sous la forme d'une poudre cristalline grisâtre, f. à 146-148° et douce d'une saveur

amère très intense. Divers auteurs se sont déjà occupés de ce produit, mais les résultats qu'ils ont obtenus sont assez discordants.

— La vératrine répond sensiblement à la formule $C^{32}H^{43}AzO^9.H^{20}$.

— Le *chloraurate* $C^{32}H^{43}AzO^9.HCl.AuCl^3$ fond à 178-182°. La vératrine fournit un dérivé monobenzoylé; elle donne de l'acide tiglique quand on la chauffe à 200° avec H^2O . On peut donc lui assigner la formule $C^{37}H^{41}AzO^6 < \begin{smallmatrix} OH \\ O^2C.C(CH^3)=CH.CH^3 \end{smallmatrix}$. De plus,

la méthode de Zeisel indique la présence d'un groupement OCH^3 .

— La vératrine s'unit directement à l'iode en solution alcoolique en donnant naissance au *tétraiodure* $C^{32}H^{49}AzO^{13}.4H^{20}$; poudre cristalline rouge f. à 130°, insoluble dans H^2O , le benzène et l'éther, soluble dans les autres dissolvants organiques. — Chauffé à 110°,

ce tétraiodure perd $I+3H^2O$ en donnant un *tri-iodure* $C^{32}H^{49}AzO^{12}$, poudre brune, amorphe, f. à 138°, insoluble dans l'éther, très peu soluble dans l'alcool. AzH^3 diluée froide, transforme le tétraiodure en un *monoiodure* $C^{32}H^{49}AzO^{11}.2H^{20}$, poudre jaune, cristalline, f. à 214°, soluble dans l'alcool, insoluble dans H^2O , l'éther et le chloroforme, qu'un excès d' AzH^3 transforme en un autre corps amorphe f. à 189°.

— La vératrine s'unit directement au chloral en formant la combinaison $CCl^3.CH(OC^{32}H^{48}AzO^8)^2$; poudre cristalline blanche f. à 120°, facilement décomposable par les alcalis.

— L'*iodométhylate de vératrine* se présente sous la forme d'une poudre cristalline jaune, f. à 212° avec décomposition, soluble dans l'alcool, insoluble dans le chloroforme et l'éther.

— Il répond à la formule $C^{32}H^{49}AzO^9.CH^{11}.1,5H^{20}$. La *base hydroxylée* correspondante $C^{32}H^{49}AzO^9.CH^3OH.3H^{20}$ constitue une masse granuleuse f. à 188-190°, soluble dans les acides. Le *chlorhydrate* $(C^{32}H^{49}AzO^9).CH^3OH.HCl$ est soluble dans l'alcool et se décompose au-dessus de 100°.

Le *chloraurate* $C^{32}H^{49}AzO^9.CH^3OH.HCl.AuCl^3$ fond à 149°; poudre cristalline d'un jaune d'or, soluble dans l'alcool, peu soluble dans H^2O , l'éther et le chloroforme.

— Le *brométhylate* $C^{32}H^{49}AzO^9.C^2H^5Br$ fond avec décomposition vers 160°; il est décomposé par H^2O bouillante.

— L'*iodallylate de vératrine* $C^{32}H^{49}AzO^9.(C^2H^5I.H^{20})$ se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche, f. à 236°, soluble dans l'alcool et l'acétone.

P. FREUNDLER.

Sur les périodures et sur les iodomercurates d'atropine; H. N. GORDIN et A. B. PRESCOTT (*Am. chem. Soc.*, t. 20, p. 329-338; 20.3.98). — Le périodure d'atropine le plus riche en iode est l'*octo-iodure d'hydrate* $C^{17}H^{23}AzO^3.HI.I^8$. Pour préparer ce com-

posé, on prend une solution aqueuse d'iodhydrate d'atropine renfermant au plus 1/2 0/0 de sel et l'on verse celle-ci dans une solution à 1 0/0 d'iodure de potassium ioduré, additionnée d'une goutte d'acide sulfurique ou chlorhydrique. L'octo-iodure se précipite sous forme d'une poudre noirâtre; on cesse d'ajouter l'atropine aussitôt que le liquide surnageant n'est plus coloré qu'en rouge clair. — Le précipité est ensuite essoré, lavé à l'eau froide et séché dans le vide sur l'acide sulfurique. — L'octo-iodure d'iodhydrate d'atropine constitue une poudre d'un brun noirâtre soluble dans l'alcool, presque insoluble dans les autres dissolvants organiques et dans l'eau froide. L'eau bouillante le décompose. Il cristallise dans l'alcool chaud en prismes verdâtres qui fondent vers 140°, après avoir perdu une certaine quantité d'iode. — Le même octo-iodure s'obtient plus facilement en mélangeant des solutions d'atropine (20 gr.) et d'iode (30 gr.) dans du chloroforme (500 cc.). Il se forme en même temps une certaine quantité d'un tétra-iodure bleu qui sera décrit ultérieurement. — Les auteurs ont préparé deux *iodomercures d'atropine* : le premier a pour formule $C^{17}H^{23}AzO^3.HI.HgI^2$; il s'obtient en chauffant les quantités théoriques d'iode, de mercure et d'atropine avec un peu d'alcool jusqu'à ce que tout l'iode ait disparu. — Le second répond à la formule $(C^{17}H^{23}AzO^3.HI)^2HgI^2$; il cristallise en aiguilles blanches f. à 98-99°, solubles dans l'alcool chaud et l'eau bouillante. On l'obtient en traitant par l'iodure de potassium une solution alcoolique de l'iodomercure $C^{17}H^{23}AzO^3.HI.HgI^2$; ce dernier se présente sous la forme de lamelle jaunes f. à 89-90°, solubles dans l'alcool et l'eau à chaud, peu soluble dans l'éther et dans le chloroforme. — Les auteurs proposent de doser l'atropine volumétriquement au moyen de l'octo-iodure : on étend la solution à analyser de façon qu'elle ne renferme que 1/2 0/0 environ de base, puis l'on verse cette solution au moyen d'une burette dans 20 cc. de liqueur d'iode décimale acidulée de quelques gouttes d'acide sulfurique, jusqu'à ce que le liquide surnageant soit coloré en rouge clair. On titre ensuite l'excès d'iode par l'hyposulfite.

P. FREUNDLER.

Fermentation alcoolique sans cellules de levure (V et VI);
E. BUCHNER et **R. RAPP** (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1084 et 1890; 23.5.98).
 — Dans le premier des mémoires que nous analysons, les auteurs, après avoir mentionné l'opposition que leur découverte a soulevée et en avoir signalé une seule confirmation expérimentale, celle de **M. Delbrück** (*Woch. f. Brauerei*, t. 15, p. 133), rapportent de nouvelles déterminations d'alcool et d'acide carbonique produits par la

zymase. Ils ont opéré sur 100 cc. de suc de levure mis en présence de 26 grammes de saccharose et de 2 0/0 d'acide arsénieux (à l'état d'arsénite de potasse); ils ont trouvé dans une expérience 8^{sr},9 d'alcool et 8^{sr},9 d'acide carbonique; dans une autre, 8^{sr},4 d'acide carbonique et 8^{sr},3 d'alcool. Dans ces expériences il restait du sucre non fermenté, dont la quantité est difficile à doser, parce que le suc de la levure renferme des substances qui empêchent la précipitation de l'oxydure de cuivre. Dans un cas où tout le sucre avait disparu, on a trouvé 12^{sr},2 d'acide carbonique et 12^{sr},4 d'alcool, dont la somme est inférieure de 1^{sr},4 au poids du sucre employé.

Les auteurs ont déjà montré antérieurement que l'eau n'enlève pas une quantité sensible de zymase aux cellules de levure. Dans de nouveaux essais ils ont mis de la levure de bière fraîche en suspension dans l'eau pendant 2 heures avant de la presser et ont laissé ensuite une autre portion de la même levure en contact avec de l'eau pendant 18 heures avant de la presser. Les deux liquides de pression, obtenus avec ces deux lots de levure, avaient sensiblement la même activité. Des observations analogues ont été faites relativement à l'effet du lavage de la levure à l'eau pendant 17 heures.

L'addition d'acide acétique aux doses de 0,06 et 0,13 0 0 a un effet nettement retardateur sur l'action de la zymase.

Quelques expériences préliminaires sur l'influence de divers sels ont montré que la fermentation est très énergique en présence de 2,2 0/0 de sulfate, de nitrate, de chlorure ou d'azo-imidate d'ammonium. Le sulfate d'ammonium à la dose de 6,7 0 0 est à peine gênant. Il n'en est pas de même du fluorure d'ammonium, dont 0,55 0/0 suffisent pour arrêter la fermentation et produisent un trouble considérable dans la liqueur. On sait que l'azo-imidate de sodium, à la dose de 1 0/0, arrête le développement des moisissures et des bactéries. Le peu d'influence qu'a ce sel sur l'action de la zymase est une preuve de plus que les microorganismes n'ont aucun rôle dans cette action. Il faut arriver à la dose de 0,36 0 0 de ce composé pour observer un commencement de retard dans la fermentation produite par le suc de la levure.

Le toluène a été le plus souvent employé par les auteurs comme antiseptique dans leurs expériences. A la dose de 1 0 0, il ne gêne pas sensiblement l'action de la zymase et remplace souvent avec avantage l'arsénite de potasse, dont l'effet est quelquefois très irrégulier. C'est ainsi que les auteurs ont observé, sans en trouver jusqu'ici d'explication, qu'il y a des cas où la présence de 2 0 0 d'arsénite arrête toute fermentation. Voici quelques exemples de cet effet :

La présence d'arsénite gêne la fermentation du glucose, du galactose et des sucres complexes qui, comme le maltose et le glycogène, ne fournissent que du glucose par hydrolyse. Dans les mêmes conditions, le saccharose ou un mélange équimoléculaire de glucose et de fructose, ou un mélange de glucose et de saccharose, fermente très rapidement, de sorte que la présence d'un deuxième hydrate de carbone fait disparaître l'effet de l'arsénite sur le glucose. Le fructose aussi fermente un peu plus lentement en présence d'arsénite; mais l'effet est moins marqué. On ne saurait expliquer ces faits par une oxydation de l'acide arsénieux et sa transformation en acide arsénique, car l'arséniate de potasse, ainsi que l'ont montré des expériences faites dans ce sens, ne gêne nullement l'action de la zymase.

Lorsque la levure a été abandonnée à elle-même pendant quelques jours à la température de 5-10°, avant qu'on la broie et la presse, on observe que l'arsénite gêne l'action du suc obtenu sur le saccharose. L'arsénite a un effet analogue sur du suc de levure qui a été soumis pendant quelque temps à la dialyse.

Dans un sixième mémoire, MM. Buchner et Rapp étudient l'action de la zymase sur les plus importants des sucres naturels. Les résultats généraux auxquels ils sont arrivés sont les suivants : le maltose, le saccharose, le *d*-glucose et le *d*-fructose fermentent avec une égale rapidité; le raffinose fermente plus lentement, le *d*-galactose et le glycogène encore plus lentement; le lactose et le *l*-arabinose ne fermentent pas.

Il est remarquable de voir le glucose et le fructose fermenter avec la même vitesse; on sait que les levures vivantes ne font pas de même et qu'une solution de sucre interverti devient de plus en plus lévogyre, parce que le fructose disparaît plus lentement. Mais le suc de la levure agit de même sur les deux sucres. Peut-être, lorsqu'il s'agit de cellules vivantes, la disparition plus rapide du glucose est-elle due à ce que ce sucre pénètre plus facilement dans l'intérieur de la cellule que le fructose.

Le galactose fermente lentement sous l'influence de la zymase comme en présence de cellules de levure. Le raffinose fermente d'abord rapidement, et il ne semble pas qu'il y ait de difficultés à sa transformation en fructose, glucose et galactose; la fermentation se ralentit ensuite, sans doute à cause de la difficulté avec laquelle le galactose disparaît.

La question du glycogène a déjà été examinée dans un mémoire antérieur. Quant au lactose et à l'arabinose ils résistent à la zymase comme à la levure de bière.

La fermentation de tous ces sucres a été étudiée en présence d'arsénite de potasse, en présence de toluène, et sans antiseptique; on a employé des solutions sucrées à 13 0/0, et à 28 0/0, lorsque la solubilité du sucre le permettait. Lorsqu'il s'est agi de comparer la fermentation de divers sucres, on s'est arrangé de manière que, dans toutes les expériences, il y eût un même nombre de molécules $C_6H_{12}O_6$.

Quelques essais préliminaires semblent montrer que le suc de la levure agit lentement sur l'empois d'amidon en dégagant de l'acide carbonique. MM. Buchner et Rapp se proposent d'examiner la question de plus près et de voir aussi s'il n'y aurait pas d'action sur l'amidon soluble.

Tous les résultats annoncés ci-dessus sont appuyés par de nombreuses expériences, résumées dans des tableaux de chiffres.

A. FERNBACH.

Sur la composition des cendres de quelques tannins; W. L. ALSOP et J. H. YOCUM (*Am. chem Soc.*, t. 20, p. 338-340; 25.3.96).

— Les auteurs ont analysé une série de tannins provenant de diverses écorces. L'extrait total a été déterminé en épuisant l'écorce par l'eau bouillante en évaporant l'extrait aqueux. Voici quelques résultats obtenus par les auteurs :

	Écorce de noisetier.	Écorce de chêne.
Extrait total.....	24.69 0/0	46.92 0/0
Tannins.....	10.55	25.67
Cellulose et matière insoluble ..	64.46	63.60
Humidité	10.85	11.60

Les cendres ont la composition moyenne suivante :

	Noisetier.	Chêne.
Silice et sable.....	2-3 0/0	1-2 0/0
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0.5-1	0.5-2
CaO.....	52-58	19
$K_2O + Na_2O$	2-3	3-10
P_2O_5	0.5	0.5-2

Le reste est constitué par du manganèse, de l'acide carbonique à l'état de carbonate, etc.

P. FREUNDLER.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur la détermination du poids moléculaire des corps solides; **A. FOCK** (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1610-1611; 11.7.98). — L'auteur répond à une critique adressée par M. T. Traube, au sujet d'un mémoire de M. Fock, traitant du poids moléculaire des corps simples à l'état solide.

P. FREUNDLER.

Détermination du point d'ébullition des solutions aqueuses par l'appareil Beckmann; **W. MARCKWALD** et **A. CHWOLLES** (*D. ch. G.*, t. 31, p. 791-796; 25.4.98). — L'appareil de Beckmann permet de déterminer les points d'ébullition des solutions aqueuses avec plus de précision qu'on ne croit d'ordinaire, sous réserve de l'emploi de certaines précautions.

La plus importante consiste à opérer avec deux appareils, dont l'un contient de l'eau pure, l'autre la solution, et à déterminer la différence entre les points d'ébullition des deux liquides. Il faut, en outre, faire subir aux deux thermomètres une série nombreuse de chauffes et de refroidissements lents, afin d'éviter la rétrogradation des points fixes, due à l'élasticité du verre.

Les auteurs indiquent enfin de menus détails opératoires, pour lesquels nous renvoyons à l'original.

H. COPAUX.

Recherches sur l'activité optique; **L. TSCHUGAEFF** (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1775-1782; 11.7.98). — L'auteur étudie la variation du pouvoir rotatoire dans des séries homologues, et il s'occupe spécialement de l'influence de la nature des groupements fixés au carbone asymétrique et de l'éloignement de ces groupements. Il arrive empiriquement à des résultats déjà obtenus expérimentalement par plusieurs auteurs et prévus théoriquement par M. Guye. Ce mémoire n'offre donc qu'un intérêt secondaire. — Les corps étudiés sont principalement les éthers aromatiques du menthol.

P. FREUNDLER.

Recherches dans la série cinnamique; **H. KUNZ-KRAUSE** (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1189; 23.5.98). — *Relations entre la fluorescence et la constitution chimique.* — Les recherches ont porté sur les corps suivants : cumarol (coumarine), 4-oxycumarol (ombelliférone), 3.4-dioxycumarol (daphnétine) 4.5-dioxycumarol (*Æscu-*

létine), 4-ox-5-méthoxycumarol (acide chrysotropique); aldéhyde α -méthoxycumarique, acide cinnamique, acide α -coumarique, acide catéique 3,4-dioxybenzoïque; acide pipérique, acide castéannique et pipérin.

La fluorescence s'observe soit directement, soit par addition de sodium dans la sol. alcoolique, séparation de ppté. et redissolution.

Le pouvoir fluorescent s'accroît ou apparaît par fixation de chaînes latérales sur le noyau benzénique: il ne dépend en rien du nombre des oxydyles ni des méthoxyles. Cette propriété ne tient pas comme le pense R. Meyer à la présence de la chaîne oblique, car celle-ci n'existe plus dans les solutions alcalines. — L'amine, la pyridine et la quinoléine atténuent ou annihilent la fluorescence et dans certains cas, on obtient des combinaisons cristallisées; il en est ainsi, avec la pyridine et l'acide chrysotropique qui fournissent le corps $C^{16}H^{10}O^4C^3HAz$.

L. L. BLASE.

Recherches sur l'éthérification; R. WEGSCHEIDER (*Mon. t. Ch.*, t. 18, p. 629-658; 30.11.97). — L'auteur a recherché l'influence des procédés d'éthérification dans l'éthérification des acides polybasiques, dont les divers carboxyles présentent des affinités inégales; il en a conclu les règles suivantes:

1° Dans l'action des iodures alcooliques sur les sels acides des acides bibasiques dissymétriques c'est le carboxyle d'affinité la plus grande qui est éthérifié;

2° Dans l'action des alcools sur les anhydrides c'est également le carboxyle le plus fort qui est éthérifié;

3° Dans l'action des acides sur les alcools en présence d'acide chlorhydrique, il y a incertitude;

4° Il y a de même incertitude dans la saponification incomplète par la potasse alcoolique.

L. BOUVEULT.

Sur quelques sels doubles renfermant du sélénium; James P. NORRIS (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 490-508; 6.7.98). — L'auteur a préparé un certain nombre de combinaisons du sélénium avec les bases organiques, principalement la diméthylamine et la triméthylamine. — L'analyse de ces composés a été faite de la façon suivante: le sélénium a été dosé à l'état libre après réduction au sulfite ou à l'hyposulfite et le chlore et le brome par la méthode au sulfocyanure en présence d'un excès d'acide azotique pour maintenir le sélénium en dissolution. — L'auteur a préparé les sels suivants:

Dérivés de la triméthylamine $SeOCl^2.(CH^3)^3Az.HCl$ obtenu en

mélangeant des solutions de tétrachlorure de sélénium (3 mol.) et de chlorhydrate de triméthylamine (1 mol.) dans HCl concentré, cristallise en tables clinorhombiques extrêmement solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. — Le sel $\text{SeO}_2\text{SeOCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_3\text{Az} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ s'obtient comme le précédent, en employant 2 mol. de tétrachlorure pour 1 mol. de chlorhydrate de triméthylamine; il résulte aussi de la décomposition partielle du sel précédent. Lamelles transparentes, solubles dans l'alcool et dans l'eau. — En évaporant une solution de tétrabromure de sélénium (2 mol.) et de bromhydrate de triméthylamine (1 mol.) dans HBr dilué, on obtient le composé $\text{SeBr}_4 \cdot \text{SeOBr}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_3\text{Az} \cdot \text{HBr}$ sous la forme de longues aiguilles rouges appartenant au système orthorhombique, solubles dans H_2O , l'alcool et HBr dilué. — Le sel $\text{SeBr}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_3\text{Az} \cdot \text{HBr}$ se forme lorsqu'on emploie un grand excès de bromhydrate de triméthylamine. Il cristallise en octaèdres rougeâtres. — Un 3^e sel prend naissance en même temps; il se présente sous la forme d'aiguilles verdâtres qu'il a été impossible de purifier. — Le sel $\text{SeBr}_4 \cdot [2(\text{CH}_3)_3\text{Az} \cdot \text{HBr}]_2$ a été préparé en faisant agir Br sur une solution du sel $\text{SeBr}_4 \cdot \text{SeOBr}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_3\text{Az} \cdot \text{HBr}$ dans l'acide bromhydrique concentré. On obtient ainsi un perbromure sous forme d'une poudre rouge, qui perd du brome lorsqu'on la fait cristalliser dans l'eau, et se transforme dans le composé $\text{SeBr}_4 \cdot [2(\text{CH}_3)_3\text{Az} \cdot \text{HBr}]_2$. Celui-ci s'obtient plus facilement par union directe de molécules égales de SeBr_4 et de bromhydrate de triméthylamine; il se présente sous la forme d'octaèdres rouge foncé, solubles dans HBr dilué. — Enfin, le sel



a été préparé en évaporant une solution bromhydrique de tétrabromure de sélénium (1 mol.), de bromhydrate de triméthylamine (5 mol.) et de brome en excès; cristaux rouges qui perdent du brome quand on les traite par l'eau.

Dérivés de la diméthylamine. — Le sel $2\text{SeOCl}_2 \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{AzH} \cdot \text{HCl}$ s'obtient en évaporant une solution chlorhydrique de tétrachlorure de sélénium 2 mol. et de chlorhydrate de diméthylamine 1 mol.; prismes clinorhombiques déliquescents, solubles dans l'alcool et l'eau, insolubles dans l'éther. — Le sel $\text{SeO}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{AzH} \cdot \text{HCl}$ prend naissance quand on fait recristalliser le précédent dans un mélange d'alcool et d'éther, ou quand on évapore une solution faiblement acidulée par HCl de SeO_2 5 gr. et de chlorhydrate de diméthylamine; prismes incolores, très solubles dans l'eau. — Le sel $2\text{SeBr}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{Se}^2\text{Br}_2 \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{AzH} \cdot \text{HBr} \cdot 2$, obtenu en présence d'un

grand excès de SeBr^4 , cristallise en tables brunâtres, décomposables par l'eau avec formation de sélénium et d'anhydride sélénieux. Si l'on emploie 1 mol. de SeBr^4 pour 2 mol. de bromhydrate de diméthylamine, on obtient des aiguilles prismatiques rouges, répondant à la formule $\text{SeBr}^4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{AzH} \cdot \text{HBr}$. — Un 3^e bromhydrate, cristallisé en aiguilles vertes, se prépare en évaporant une solution de SeO^3 (1 mol.) et de bromhydrate de triméthylamine (6 mol.) dans HBr concentré. — Le sel $\text{SeBr}^4 \cdot 2(\text{CH}_3)_3\text{AzH} \cdot \text{HBr}$ se forme comme le dérivé correspondant de la triméthylamine. Aiguilles rouge foncé, solubles dans l'eau chaude. — Le sel $\text{SeBr}^4[(\text{CH}_3)_2\text{AzH} \cdot \text{HBr}]^2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{AzH} \cdot \text{HBr}$ cristallise en prismes marrons. On l'obtient comme le sel de triméthylamine.

P. FREUNDLER.

Préparation de l'acide graphitique ; L. STAUDENMAIER *D. ch. G.*, t. 31, p. 1481-1488; 27.6.98). — Le graphite, oxydé à quatre ou cinq reprises par un mélange de ClO^3K et AzO^3H fumant, se transforme en une matière jaune, appelée acide graphitique. Cette préparation, très longue et impraticable sur de grandes quantités de matière, peut être améliorée en se basant sur une observation de l'auteur. L'acide permanganique réagit sur le produit d'une première oxydation du graphite, en donnant immédiatement l'acide graphitique jaune.

Dans une capsule plate, contenant un mélange froid de 1 litre SO^4H^2 concentré et 1/2 litre AzO^3H ($d=1,4$), on verse 25 gr. de graphite foisonné, puis, peu à peu, à de longs intervalles, environ 450 gr. de ClO^3K . Après agitation de la masse et disparition des gaz, on lave par décantation.

On ajoute alors un mélange de MnO^4K dissous dans l'eau et de SO^4H^2 étendu au produit vert de la première opération.

Le tout est chauffé quelque temps au bain-marie, puis additionné de H^2O^2 . L'acide graphitique est enfin lavé à l'acide nitrique étendu, l'alcool et l'éther, puis séché.

Pour obtenir le graphite sous forme boursoufflée, facilement oxydable, on traite du graphite de Ceylan par un mélange de SO^4H^2 fumant, AzO^3H ($d=1,4$) et ClO^3K ajouté graduellement. Après lavage, on le fait foisonner dans de larges capsules métalliques chauffées au rouge.

La préparation de l'acide graphitique ainsi exécutée, permet d'obtenir rapidement de notables quantités de produit; la première oxydation par le mélange sulfo-nitrique se fait à froid et n'offre aucun danger.

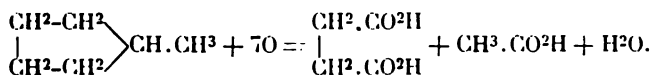
H. COPAUX.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la présence du diisopropyle dans l'éther de pétrole de Bakou ; Ossian ASCHAN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1801-1803; 11.7.98). — Le pétrole de Bakou fournit à la distillation fractionnée une portion bouillant à 57-59° qui est constituée par du diisopropyle $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Ce carbure a été identifié avec le tétraméthyléthane obtenu synthétiquement par l'action du sodium sur l'iode d'isopropyle.

P. FREUNDLER.

Sur la présence du méthylpentaméthylène dans le pétrole du Caucase ; Ossian ASCHAN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1803-1806; 11.3.98). — La fraction bouillant à 70-72°, du pétrole du Caucase, renferme un carbure en C^8H^{12} qu'on a supposé être un *méthylpentaméthylène*, sans cependant avoir des preuves directes à l'appui de cette manière de voir. L'auteur a chauffé cette fraction avec AzO^2H fumant et il a obtenu quantitativement de l'acide succinique et de l'acide acétique :



De plus, il s'est formé une petite quantité de nitrobenzène. La fraction étudiée renferme donc principalement du méthylpentaméthylène avec un peu de benzène.

P. FREUNDLER.

Action de l'acide bromhydrique sur les alcools polyatomiques ; V. A. MOKIEVSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 113; 1898, fasc. 1). — Par l'action de HBr sec sur les glycols éthylénique et triméthylénique, on a obtenu des composés cristallisés. Le premier a la composition $\text{C}^2\text{H}^{16}\text{O}^2\text{HBr}$ et fond à 50-51°; le second : $\text{C}^3\text{H}^{18}\text{O}^2\text{HBr}$, fond à 53-54°. Ces corps sont très instables, ils se décomposent à l'air ou dans CO^2 secs avec dégagement de HBr . Avec le triméthyléthylèneglycol, HBr n'a pas fourni de combinaison cristalline, non plus qu'avec la glycérine. HCl n'a pas donné de combinaisons avec les glycols mentionnés.

L'auteur continue ses recherches.

A. CORVSY.

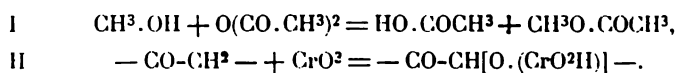
Influence de la composition et de la structure des radicaux alcooliques sur quelques réactions ; E. WAGNER (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 113, 1898, fasc. 1). — Par la comparaison des résultats obtenus par Menschoutkine dans la mesure de la vitesse d'éthérification avec ceux qu'il a obtenus dans l'étude de l'oxydation des cétones, l'auteur arrive à cette conclusion :

La grandeur et la structure des radicaux agissent dans le même sens sur la propriété de l'oxhydyle alcoolique de former un éther-sel et sur l'oxydabilité du groupe CH^3 uni au groupe CO dans les cétones.

Le tableau suivant vérifie cette proposition ; on voit que les valeurs relatives de l'oxydabilité de CH^3 uni à divers radicaux, sont à peu près proportionnelles aux constantes d'éthérification des alcools contenant OH uni à ces mêmes radicaux.

	Oxydabilité de CH^3 uni à :	Constantes pour OH uni à :
CH^3	1	100
$\text{CH}^3.\text{CH}^2$	$1/2$	48,4
$\text{CH}^3(\text{CH}^2)^3\text{CH}^2$	$1/3$	38-39
CH^3 $\text{CH}^3 > \text{CH}$	$1/10$	13,2

Pour l'auteur, les deux ordres de phénomènes sont d'ailleurs assez semblables, comme on le voit par le rapprochement suivant :



A. CORVSY.

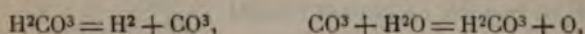
Réduction de l'acide carbonique à la température ordinaire ; A. LIEBEN (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 582-589 ; 30.11.97). — L'auteur a constaté que le magnésium platiné réduisait l'acide carbonique en solution aqueuse à l'état d'acide formique. La réaction se fait très lentement et dans des conditions variées, en présence d'un mélange de phosphate de sodium et de carbonate d'ammoniaque, ou bien en présence de sulfate de potassium, qu'on additionne peu à peu d'eau de baryte.

L. BOUVEAULT.

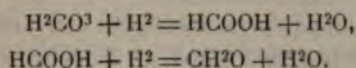
Réduction, électrolyse et photolyse de l'acide carbonique ; A. BACH (*Journ. Soc. phys. chim. R.* t. 30, p. 117, 1798, fasc. 1). — L'auteur montre la relation qui existe entre l'ac. carbonique, l'ac. formique et l'aldéhyde formique. Comme acide carboxylique contenant 2OH unis à CO, l'ac. carbonique $\text{O}=\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ est capable

de donner deux aldéhydes par substitution de H à OH : le premier aldéhyde $O=C<\begin{smallmatrix} H \\ OH \end{smallmatrix}$ n'est autre que l'ac. formique, et le second

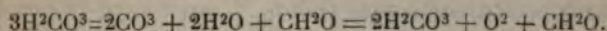
$O=C<\begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$ est l'aldéhyde formique. Pour réaliser la réduction de l'ac. carbonique, on ne peut opérer en milieu acide, car la présence des acides minéraux empêche la réduction; on ne peut pas non plus opérer en milieu alcalin, car l'acide formique produit serait neutralisé et rendu incapable d'une nouvelle réduction. Comme source d'hydrogène, l'auteur a employé l'hydrure de palladium qu'il a fait agir pendant 30 jours sur une solution saturée de CO^2 sous une certaine pression. Il a obtenu une petite quantité d'aldéhyde formique, qui fut transformée en anhydroformaldéhyd'aniline (F. 136°, 5-138°) et en dérivé bromé de l'hexaméthylènetétramine. — Pour ce qui est de l'électrolyse de l'ac. carbonique, l'auteur exprime l'opinion que la formation d'ac. formique observée (Beketof) s'explique par une action secondaire de l'hydrogène dégagé; il représente l'électrolyse de l'ac. carbonique par les équations :



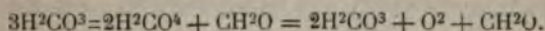
et, comme réaction secondaire :



Pour réduire une mol. d'ac. carbonique en aldéhyde formique, il faut que deux autres mol. soient décomposées en leurs ions. L'ensemble de la réaction peut être exprimé ainsi :



En partant de considérations d'un autre ordre, l'auteur a montré en 1893 que, sous l'influence des rayons solaires, l'ac. carbonique se décompose suivant l'équation.



La combinaison H^2CO^4 n'est autre que le groupe $CO^3 + H^2O$ de l'électrolyse et elle doit, comme ce groupe, se décomposer en CO^3H^2 et O. — L'identité entre l'électrolyse et la photolyse de l'ac. carbonique est complète, soit que les rayons solaires agissent comme l'électricité (en favorisant la dissociation de H^2CO^3 en ses ions), soit que leur énergie se transforme en énergie électrique.

A. CORVISY.

Sur les acétals de l'acroléine et de l'aldéhyde glycérique;

A. WOHL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1796-1801; 11.7.98). — L'acétal de l'aldéhyde chloropropionique s'obtient facilement en saturant de gaz HCl, 2 vol. d'alcool absolu refroidi et en ajoutant ensuite peu à peu 1 vol. d'acroléine. Il se sépare sous la forme d'une huile lourde qu'on traite par le bicarbonate de Na sec, qu'on lave à l'eau et qu'on sèche sur K_2CO_3 . — 1 part. de cet acétal brut est ensuite additionnée de 2 part. de KOH pulvérisée, et le tout est distillé entre 125 et 130°. Le liquide qui passe est fractionné une deuxième fois et constitue alors l'acétal de l'acroléine $CH_2=CH.CH(OC^2H_5)_2$ à peu près pur. — Cet acétal se présente sous la forme d'un liquide mobile, doué d'une odeur assez agréable, peu soluble dans l'eau, qui bout à 123°,5 sous 762 mm. — $D^{15} = 0,85425$. HCl dilué dédouble rapidement cet acétal. ClOH aqueux se fixe lentement à froid en donnant naissance à l'acétal de l'aldéhyde oxy-chloropropionique $CH_2Cl.CHOH.CH(OC^2H_5)_2$; liquide visqueux bouillant à 126° sous 32 mm. Si l'on distille cet acétal dans le vide, vers 100°,

sur KOH en poudre, on obtient l'acétal $\begin{array}{c} CH_2 \cdot CH \cdot CH(OC^2H_5)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$ sous

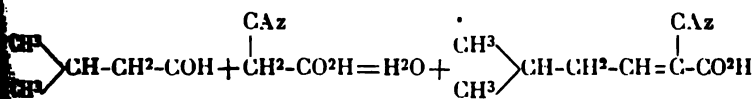
la forme d'un liquide mobile qui bout à 165° sans décomposition et qui est à peine soluble dans H^2O .

L'acétal de l'aldéhyde glycérique peut être préparé en chauffant pendant plusieurs heures l'acétal de l'aldéhyde oxychloropropionique avec une solution aqueuse de K_2CO_3 , ou en oxydant l'acétal de l'acroléine en suspension dans l'eau, par $KMnO_4$ à 100 O. Cette réaction doit être effectuée à froid (2-3°). La liqueur filtrée est additionnée de K_2CO_3 solide, l'acétal est isolé au moyen de l'éther et purifié par distillation dans le vide.

L'acétal de l'aldéhyde glycérique se présente sous la forme d'un liquide incolore, visqueux, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, qui bout à 130° sous 20 mm. Les acides minéraux le dédoublent rapidement. L'aldéhyde elle-même n'a pu être isolée que sous la forme d'un sirop douceâtre non fermentescible. P. FREUNDLER.

Action de l'acide cyanacétique sur les aldéhydes isovalérique et propionique, E. STRASMANN (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 722-736; 27.1.98). — L'auteur a appliqué aux aldéhydes valérique et propionique la méthode employée d'abord par M. Fiquet (*Bull.*, t. 7, p. 11). Il chauffe en tube scellé, au bain-marie à 106° molécules égales d'aldéhyde valérique et d'acide cyanacétique, pendant 5 à 6 heures. L'acide qui prend naissance dans la condensation, débar-

masé des parties neutres, cristallise dans un mélange d'éther et de ligroïne, sous forme de belles aiguilles blanches, fondant à 53°. Le sel de calcium, très soluble, est en aiguilles groupées concentriquement et contenant $2\frac{1}{2}H_2O$. Le nouvel acide, qui a pris naissance suivant l'équation :



est l'héminitrile de l'acide isovalérylidène-malonique. Quand on veut le saponifier par la potasse alcoolique pour obtenir l'acide bibasique correspondant, on obtient de l'ammoniaque, de l'acide malonique et les produits de l'action de la potasse alcoolique sur le valéral. Chauffé au-dessus de son point de fusion, ce corps perd 1 molécule d'acide carbonique et fournit le nitrile



Liquide incolore, bouillant à 175°, dont le dibromure est en lamelles blanches fondant à 67°.

Chauffé à feu nu, il se décompose en acide carbonique et un nitrile $C^7H^{11}Az$ correspondant à un acide monobasique non saturé. Ce nitrile, qui forme un liquide incolore, bouillant à 175°, constitue le nitrile $\beta\gamma$ -isoeptémique $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \end{array} \text{CH-CH=CH-CH}_2\text{-CAz}$; car, saponifié par la potasse alcoolique, il donne naissance à l'acide β -oxyisoeptémique $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \end{array} \text{CH-CH}_2\text{-CH}^2\text{OH-CH}_2\text{-CO}^2\text{H}$ fondant à 68-61°, identique à celui déjà obtenu par Fittig et Feuer (*Ann. Lieb.*, t. 283, p. 143), et un acide non saturé, bouillant à 216°, qui constitue l'acide $\beta\gamma$ -isoeptémique $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \end{array} \text{CH-CH=CH-CH}_2\text{-CO}^2\text{H}$ comme le démontre sa transformation dans la lactone correspondante, liquide visqueux, bouillant à 222-223°. Cette lactone peut être obtenue directement à l'aide du nitrile, quand on le saponifie par l'acide chlorhydrique concentré.

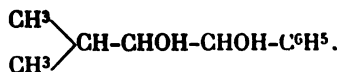
La réaction avec l'aldéhyde propionique se fait dans les mêmes conditions, sauf qu'on maintient le bain-marie pendant 4 à 5 heures à 85°. La moitié de l'aldéhyde est transformée en un produit de polymérisation, le méthyléthylacrobène, le reste s'est condensé avec l'acide cyanacétique en donnant un acide très soluble dans

l'eau et l'éther, fondant à 64-65°, de constitution :



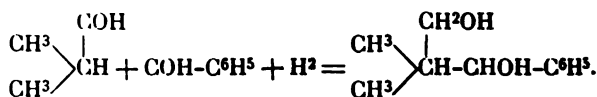
Le traitement de cet acide par la potasse alcoolique ne fournit que de l'ammoniaque, de l'acide malonique et de l'aldéhyde propylique, plus ou moins polymérisée. Quand on le soumet à la distillation sèche, il se décompose en acide carbonique et un nitrile $\text{C}^6\text{H}^7\text{Az}$, bouillant à 147-150°, dont l'étude n'a pu être terminée parce que le rendement est très mauvais. L. BOUVEAULT.

Sur le glycol provenant de la condensation de l'aldéhyde isobutyrique et de l'aldéhyde benzylrique; son action vis-à-vis de l'acide sulfurique; R. REIK (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 598-612; 30.11.97). — Ce glycol a été obtenu par Fosseck et Swoboda (*Bull.*, t. 5, p. 408), faisant réagir la potasse alcoolique sur un mélange des deux aldéhydes; il a été considéré par ces deux auteurs comme un glycol de constitution

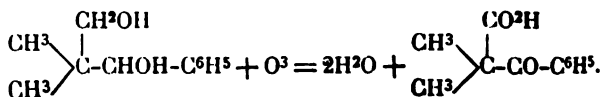


Ce glycol fond à 81-82° et bout à 177° sous 14 mm. Oxydé par le permanganate de potassium en solution étendue, il fournit principalement un produit neutre qui bout à 210-220° et n'est autre que l'isopropylphénylcétone. L'auteur a préparé son oxime, qui sans doute est formée d'un mélange de deux stéréoisomères, car elle fond de 50 à 80°; l'isopropylphénylcétone de synthèse se comporte de même.

L'existence de ce produit d'oxydation montre que le glycol en question est non pas un glycol α , mais un glycol β , formé suivant la schéma :



L'oxydation se fait alors suivant l'équation

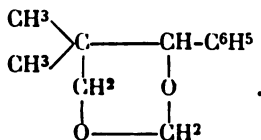


Le nouvel acide étant β cétonique perd de l'acide carbonique et donne l'isopropylphénylcétone.

L'acide sulfurique à diverses concentrations, mais principalement à 14 0/0, chauffé au réfrigérant ascendant avec ce glycol, le transforme en un mélange de deux corps que l'on peut séparer par la différence de leurs points d'ébullition.

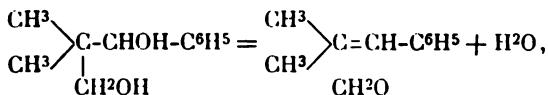
Le produit inférieur est un hydrocarbure $C^{10}H^{12}$ bouillant à 182-183° et constituant l'*isobuténylbenzène* $\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix} > C = CH - C^6H^5$ identique au produit obtenu par Perkin dans l'action de l'anhydride isobutyrique sur l'aldéhyde benzylique en présence d'isobutyrate de sodium.

Le produit supérieur bout à 135° sur 15 mm. et dépose des cristaux incolores, fondant à 39°. Il a pour composition $C^{13}H^{16}O^2$ et constitue l'*éther méthylénique du glycol primitif*



comme l'a démontré la synthèse directe au moyen de la méthode de Tollens.

On peut s'expliquer aisément cette curieuse transformation. Une partie du glycol primitif est décomposée par l'acide sulfurique suivant l'équation :

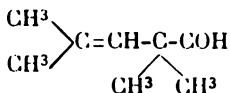


et l'aldéhyde formique naissante réagit aussitôt sur le glycol inaltéré.

L. BOUVEAULT.

Sur les produits de condensation des aldéhydes (III); M. BRAUCHBAR et L. KOHN (*Mon. t. Ch.*, t. 19, p. 16-56; 31.3.98).

— En chauffant l'aldéhyde isobutyrique à 150-160° avec une solution concentrée d'acétate de sodium, Fosseck a obtenu de l'aldéhyde



et un liquide bouillant à 136-138° sous 18 mm., de formule

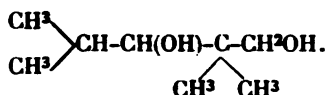
(C⁴H⁸O)₂ [Ball. (3), -t. 37, p. 213]. M. Urbain, qui a obtenu le même corps dans l'action d'une faible quantité de potasse alcoolique sur la même aldéhyde, lui a donné pour constitution :



[Ball. (3), t. 13, p. 1048].

Ce composé possède en réalité une constitution très différente de celle-ci. Son poids moléculaire mesuré par la méthode cryoscopique ou par sa densité de vapeur (méthode d'Hofmann), correspond, en effet, non pas à la formule (C⁴H⁸O)₂, mais bien à (C⁴H⁸O)₃.

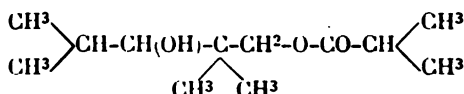
Saponifié par la potasse alcoolique, il se dédouble intégralement en acide isobutyrique et un glycol saturé en C⁸, le *triméthyl-225-pentanediol-13*, que l'auteur nomme improprement octoglycol.



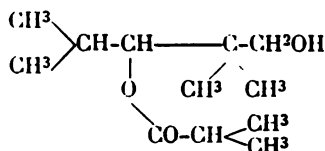
Ce dernier composé, dont la constitution est actuellement établie, a été découvert par Fossek dans l'action de la potasse alcoolique sur la même aldéhyde.

Il semblait donc vraisemblable que le composé (C⁴H⁸O)₃ constituait l'éther *mono-isobutyrique* du glycol en question. L'auteur l'a démontré directement en traitant à 140-150° ce glycol par l'acide isobutyrique, il a obtenu le même produit mêlé à une certaine quantité de *dibutyrate* bouillant à 264° à la pression ordinaire, tandis que le *monobutyrate* bout à 250°.

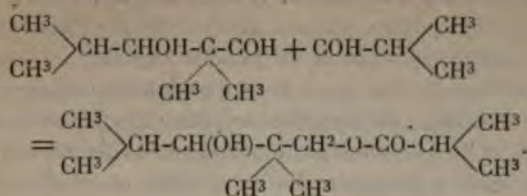
Il était vraisemblable que la constitution de ce corps était :



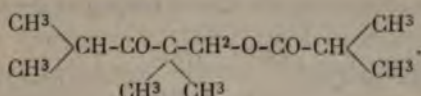
et non pas :



ce corps prenant naissance par l'intermédiaire de l'aldol

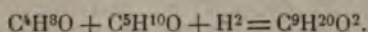


Les auteurs ont pu le démontrer par l'oxydation qui fournit le corps acétonique



L. BOUVEAULT.

Glycol et aldol provenant de la réaction de l'aldéhyde isobutyrique sur l'aldéhyde isovalérique; M. LILIENFELD et S. TAUSS (*Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 64-77; 30.4.98). — Dans 200 cc. de potasse alcoolique à 13,5 0/0, on introduit un mélange de 55^{gr},5 (2 mol.) d'aldéhyde isobutyrique et 33^{gr},3 (1 mol.) d'aldéhyde valérique. Le produit principal de la réaction bout à 135° sous 16 mm. et abandonne des cristaux fondant à 79-80° et distillant à la pression ordinaire à 231-232°; ce corps, de composition C⁹H²⁰O², constitue un glycol



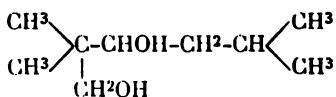
Pour déterminer sa constitution, on l'a soumis à l'oxydation manganique en solution neutre. On a obtenu une huile neutre bouillant à 135-137° et possédant la composition de l'*isopropylisobutylcétone* et un acide fixe fondant à 69-70°, de composition C⁹H¹⁸O³. Cet acide, oxydé par le permanganate en solution sulfurique, fournit un mélange d'acides valérique et isobutyrique. Chauffé à 140-150° pendant 8 heures en tube scellé, avec de l'acide sulfurique de composition SO⁴H² + 5H²O, il est dédoublé dans les deux mêmes acides.

L'acide sulfurique réagissant sur le glycol lui-même fournit un mélange de deux isomères dont l'un a un poids moléculaire double de celui de l'autre; leur constitution n'a pu encore être établie.

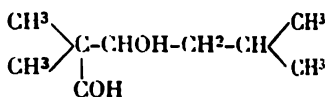
Si l'on traite un mélange équimoléculaire des deux aldéhydes par une solution concentrée de carbonate de potassium, ou mieux, par une petite quantité de potasse caustique solide, il y a aldolisation.

Dans le dernier cas, la réaction se fait avec assez d'énergie pour porter le mélange à l'ébullition. L'aldol obtenu, lavé à l'eau saturée d'acide carbonique, est un produit de consistance glycérineuse, très stable vis-à-vis de la potasse. Quand on veut le distiller, même dans le vide, il se dédouble dans le mélange des deux aldéhydes; il subit la même transformation quand on le chauffe à 90° en tube scellé avec une solution concentrée d'acétate de sodium. Son *oxime*, aisée à préparer, distille sans décomposition à 150-152° sous 20 mm.: elle est liquide. Réduit par l'amalgame d'aluminium, il fournit le glycol cristallisé dont nous avons déjà parlé; oxydé, au contraire, il fournit les mêmes produits que le glycol.

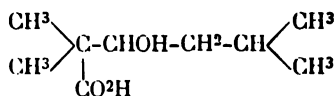
Les auteurs représentent ces divers corps par les formules



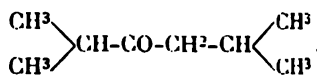
Glycol.



Aldol.



Acide alcool.



Acétone bouillant à 137-138°.

L. BOUVEAULT.

Glycol et aldol provenant de la réaction de l'aldéhyde isobutyrique sur l'aldéhyde ordinaire; M. LILIENFELD et R. TAUSS (*Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 77-90; 20.4.98). — Ce travail a déjà été commencé, il y a 8 ans, par E. Swoboda et W. Fosseck (*Bull.* 3, t. 5, p. 109]. La condensation par la potasse alcoolique donne de forts mauvais rendements par suite de la tendance de l'aldéhyde ordinaire à se polymériser seule. On obtient une huile bouillant à 118° sous 21 mm. et qui, contrairement aux indications des précédents auteurs, s'est refusée à cristalliser. Cette huile constitue le glycol $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$.

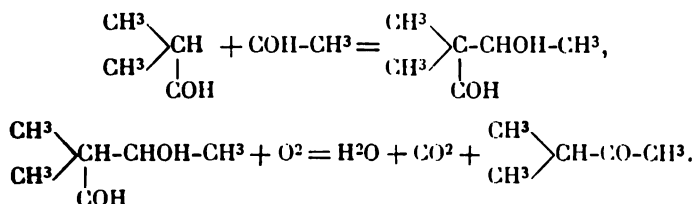
Pour obtenir l'aldol correspondant, la condensation par une petite quantité de potasse caustique solide ne donne pas de bons résultats par suite de la résinification totale de l'aldéhyde ordinaire; au contraire, elle se fait bien en employant une solution saturée de carbonate de potassium. L'aldol bout à 88-90° sous 22 mm.; il possède une odeur aldéhydique désagréable, une saveur amère; il est peu soluble dans l'eau et ne cristallise pas. Il prend naissance presque quantitativement, mais on en perd près de 10 0 0 dans la distillation dans le vide; heureusement cette

Distillation est inutile pour son obtention à l'état de pureté. Si on le distille à la pression ordinaire, il fournit de l'aldéhyde isobutyrique et de l'aldéhyde crotonique; l'acétate de sodium en solution aqueuse saturée à 30° en tube scellé conduit au même résultat.

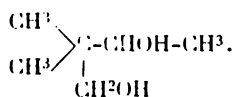
L'oxime de cet aldol constitue un liquide très visqueux, bouillant à 137-139° sous 19 mm. que l'anhydride acétique transforme dans le *dérivé acétylé du nitrile correspondant*, liquide bouillant à 105° sous 16 mm. Le *dérivé acétylé de ce nitrile*, maintenu longtemps à l'ébullition avec la potasse caustique, s'y dissout peu à peu en donnant naissance au sel d'un acide $C^8H^{12}O^3$ qui n'a pu être obtenu à l'état de pureté à cause de la tendance qu'il possède de s'anhydridiser partiellement.

L'oxydation directe de l'aldol conduit au même acide, mais il se fait en même temps une *acétone* bouillant à 95-96°, qui n'est autre que la *méthylisopropylcétone*.

Les auteurs représentent ces réactions par les schémas :

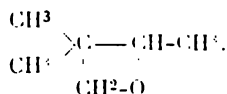


La réduction de l'aldol par l'amalgame d'aluminium fournit le même glycol bouillant à 118° sous 21 mm., et à 208° à la pression ordinaire déjà obtenu dans l'action de la potasse alcoolique sur le mélange des deux aldéhydes; il a donc pour constitution :

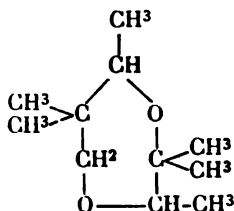


Quand on traite ce glycol par l'acide sulfurique, soit étendu et bouillant, soit concentré et refroidi, on obtient un mélange de deux composés isomères, dont l'un a un poids moléculaire double de celui de l'autre et possédant l'un et l'autre la composition de l'oxyde correspondant au glycol.

Le produit bouillant le plus bas, bout à 103-105° et a sans doute pour constitution :



Celui de poids moléculaire double, qui avait déjà été obtenu par Fosseck, bout à 210° et doit être



L. BOUVEAULT.

Sur l'aldol de l'aldéhyde propionique; A. THALBERG (*Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 154-161; 15.6.98). — Les alcalis condensent l'aldéhyde propionique en fournissant la méthyléthylacroléine; le carbonate de potassium en solution concentrée se comporte de même, si on laisse le liquide s'échauffer fortement; si, au contraire, on refroidit, on obtient l'aldol correspondant, composé huileux, de consistance épaisse, bouillant à 94-96° sous 23 mm.; son *oxime* bout à 140° sous 22 mm. La réduction le transforme en un glycol 5° primaire-se-

condaire $\text{CH}_3\text{-CH-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$ bouillant à 125-126° sous

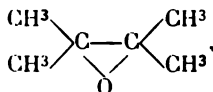


26 mm. et à 24° à la pression ordinaire.

L'oxydation du glycol ou de l'aldol conduit à l'acide alcool correspondant; poussée plus loin, elle va jusqu'à la diéthylcétone.

L. BOUVEAULT.

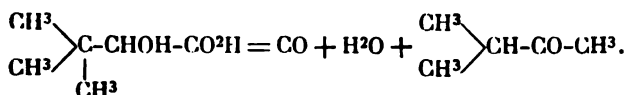
Sur la pinacolone; C. POMERANZ (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 575; 582; 30.11.97). — M. Delacre a proposé récemment (*C. R.*, t. 122, p. 1202, et t. 123, p. 245) de revenir, pour la pinacolone, à la formule d'abord proposée par MM. Friedel et Silva



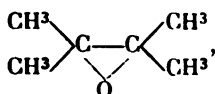
au lieu de celle de Boutlerow qui en fait la méthylcétone correspondant à l'acide triméthylacétique.

En oxydant la pinacolone par le permanganate de potassium, Glucksman (*Bull.*, t. 3, p. 886) a obtenu un acide cétonique $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})_3$ qui par réduction lui a fourni un acide alcool dont il a fait l'acide triméthyllactique. Ce dernier, chauffé avec de l'acide sulfurique, donne de l'oxyde de carbone et une huile $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})$ que Schindler a depuis reconnu être la méthylisopropylcétone (*Bull.*,

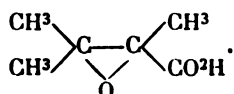
. 40, p. 40). Cette réaction ne pourrait se faire que moyennant une transposition moléculaire, si l'acide de Glucksmann était bien réellement l'acide triméthyllactique.



Au contraire, elle s'explique facilement, et l'on admet la proposition de M. Delacre. On aurait alors

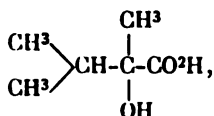


Pinacoline.



Acide acétonique de Glucksmann.

Le soi-disant acide triméthyllactique serait :



dont le dédoublement en méthylisopropylcétone se comprend aisément.

Afin de trancher la question, l'auteur a fait la synthèse de l'acide méthylisopropoxyacétique qui, suivant les idées de M. Delacre, ne serait autre que le soi-disant acide triméthyllactique de Glucksmann. Il a pu réaliser cette synthèse par la méthylisopropylcétone, l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique concentré. Le nouvel acide est très soluble dans l'eau et fond à 63°. Au contraire, l'acide de Glucksmann fond à 87-88°. Ces deux acides ne sont donc pas identiques ; il faut alors que l'acide de Glucksmann soit l'acide triméthyllactique, et que la pinacoline possède réellement la constitution proposée par Boutlerow et admise après lui.

L'auteur a de plus vérifié que le sel de calcium de l'acide triméthylacétique cristallise avec 4H²O et non pas avec 5, comme l'avait annoncé Boutlerow, que l'acide pivalique provienne de l'oxydation de la pinacoline ou qu'il soit obtenu synthétiquement.

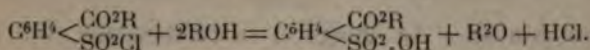
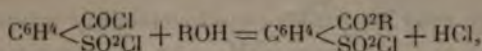
L. HOUVEAULT.

Sur les chlorures isomériques de l'acide o.-sulfobenzoïque et sur un cas intéressant de tautomérisation ; R. LIST et M. STEIN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1648-1672 ; 11.7.98). — M. Remsen et ses élèves ont montré que l'action de PCl₅ sur l'acide o.-sulfobenzoïque donnait naissance à deux chlorures, l'un symétrique, l'autre dissymétrique

(*Am. chem. Journ.*, t. 17, p. 308; t. 18, p. 790). — Les auteurs avaient entrepris l'étude de ces chlorures avant la publication de M. Remsen, et ils ont obtenu en ce qui concerne le dissymétrique des résultats assez différents qui seront mentionnés ici. — Les chlorures en question réagissent chacun comme s'ils étaient des tautomères; de plus on ne peut pas les transformer l'un dans l'autre. Celui qui fond à 79° réagit moins facilement que celui qui fond à 40°; aussi les auteurs donnent-ils le nom de chlorure stable au premier et de chlorure instable au second.

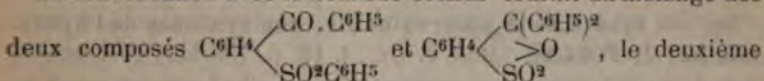
Le chlorure stable se prépare pur par le procédé de M. Remsen (destruction de l'isomère par AzH^3 en solution chloroformique). — Le chlorure instable (obtenu impur par M. Remsen) peut être isolé par distillation dans le vide sous 20-30 mm. L'isomère se transforme dans ces conditions en SO^2 et chlorure d'o.-chlorobenzoyle. Le premier cristallise en tables f. à 40°, solubles dans l'éther et la ligroïne. On peut également chauffer de l'o.-sulfobenzoate de K avec $POCl^3$ (mol. pour mol.), en vase clos, à 130°, pendant quelques heures. L'isomère stable ne se forme pas dans ces conditions. Rendement 50 0/0. — Les deux chlorures diffèrent nettement par la forme cristalline; le stable (F. 79°) cristallise en prismes clinorhombiques présentant les faces : $h^1, g^1, p, m, d^{1,2}, o^1, o^2, a^1, b^1$ 2. Angle des axes optiques 60°10'. — Le chlorure stable se présente sous la forme de prismes rhombiques présentant les faces : $h^1, p, m, a^1, a^{1/2}, a^{1,3}$. Angle des axes optiques 60°57'. — Il a été impossible de transformer les deux chlorures l'un dans l'autre, soit par amorçage, soit par voie chimique. L'eau les décompose l'un plus vite que l'autre en HCl et acide o.-sulfobenzoïque. — AzH^3 transforme lentement l'isomère stable en sel ammoniacal de la benzoylsulfimide, tandis qu'elle réagit instantanément sur l'autre en donnant de l'acide cyanobenzène-sulfonique $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{SO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$ et une petite quantité de sulfimide. M. Remsen ayant étudié l'action de AzH^3 sur un mélange fondant à 21° a obtenu un résidu de chlorure stable et en a conclu au passage d'un isomère à l'autre. — Les deux chlorures, chauffés avec de l'aniline en solution étherée, fournissent un mélange de trois corps qui ont été étudiés par M. Remsen : 1° une dianilide f. à 195° $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{AzH} \cdot C^6H^5 \\ \text{SO}^2 \cdot \text{AzH} \cdot C^6H^5 \end{smallmatrix}$; l'anile correspondant $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{SO}^2 \end{smallmatrix} \text{Az} \cdot C^6H^5$, f. à 190°; une dianilide dissymétrique $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{C} = (\text{AzHC}^6H^5)^2 \\ \text{SO}^2 \end{smallmatrix}$. Il y a donc ici un cas de tautométrie très

remarquable. L'action de l'alcool sur les deux chlorures s'effectue en deux phases : la première s'accomplissant à froid, la deuxième à chaud.

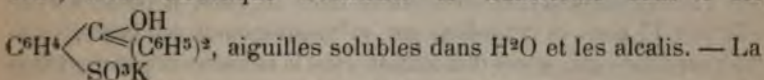


Dans le cas du chlorure stable, les deux phases s'effectuent à chaud, de sorte qu'il est difficile d'isoler le produit intermédiaire. — L'*o*-éthylsulfobenzoate de Na, $\text{C}^6\text{H}^4\text{SO}^2\text{Na} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, cristallise en aiguilles f. à 207° , solubles dans H^2O et l'alcool. — L'action du phénol est tout à fait analogue, et donne naissance, avec des différences de proportion dans le rendement, aux deux composés $\text{C}^6\text{H}^4\left\langle\begin{smallmatrix}\text{CO}^2\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{SO}^2\text{Cl}\end{smallmatrix}\right\rangle$ et $\text{C}^6\text{H}^4\left\langle\begin{smallmatrix}\text{CO}^2\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{SO}^2\text{C}^6\text{H}^5\end{smallmatrix}\right\rangle$. Le premier cristallise dans l'acide acétique en grands prismes dissymétriques f. à 104° , insolubles dans H^2O , décomposables par les alcalis. Le deuxième est décrit par M. Remsen.

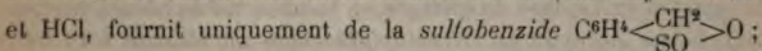
La condensation avec le benzène et AlCl^3 fournit un mélange des



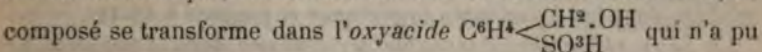
en très faible quantité (Remsen). Celui-ci, plus soluble dans le benzène, se présente sous la forme de tables prismatiques f. à 162° ; KOH alcoolique bouillante le transforme dans le sel



réduction du chlorure stable en solution éthérée, au moyen de Zn



paillettes blanches f. à 113° , solubles dans l'alcool bouillant, l'éther et l'acide acétique, insolubles dans H^2O . Chauffé avec H^2O , ce



être obtenu à l'état cristallisé. Le sel de K est en tables anhydres ;

celui de Ba $(\text{C}^7\text{H}^7\text{SO}^4)^2\text{Ba} \cdot \text{H}^2\text{O}$ cristallise en aiguilles soyeuses,

celui de cuivre $(\text{C}^7\text{H}^7\text{SO}^4)^2\text{Cu} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ en aiguilles bleues, et celui

d'Ag $\text{C}^7\text{H}^7\text{SO}^4\text{Ag}$ en aiguilles blanches, solubles dans H^2O et l'al-

cool, insolubles dans l'éther. — L'oxydation de la sulfobenzide par

KMnO^4 conduit à l'acide *o*-sulfobenzoïque. — Cette sulfobenzide

a été obtenue aussi en réduisant par Zn et HCl le dérivé

$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CHCl} \\ \text{>O} \\ \text{SO}^2 \end{cases}$ (Brevet n° 94948). — La réduction du chlorure ins-
table effectuée dans les mêmes conditions fournit quantitativement
de l'acide thiosalicylique $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{SH} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{cases}$, f. à 158-164° (Aulich), carac-
térisé par son sel d'Ag orangé et sa combinaison avec HgCl^2 ,
 $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{SHgCl} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{cases}$ (aiguilles blanches solubles dans H^2O). — L'acide
thiosalicylique s'oxyde rapidement à l'air en donnant l'acide dithio-
salicylique $\text{S}^2(\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H})^2$; cristaux blancs peu solubles dans
l'alcool bouillant. — Le sel d'AzH³ $\text{C}^{14}\text{H}^{16}\text{O}^4\text{Az}^2\text{S}^2.2\text{H}^2\text{O}$ se
présente sous la forme de tables tricliniques. Le chlorure
 $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{S}^2\text{O}^2\text{Cl}^2$ cristallise dans le benzène en prismes f. à 154° et
l'éther éthylique en aiguilles insolubles dans H^2O , f. à 120°.

En résumé, les chlorures de l'acide o.-sulfobenzoïque se com-
portent comme des tautomères synétrique et dissymétrique, dont
l'un posséderait une facilité de réaction moindre que l'autre.

P. FREUNDLER.

**Sur les éthers de la phloroglucine; une synthèse de l'hydro-
cotoïne; J. POLLAK** (Mon. f. Ch., t. 18, p. 736-749; 27.1.98). —
Quand on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans
une solution de phloroglucine dans l'alcool méthylique, il se fait
surtout de l'éther diméthylique que l'on peut séparer des produits
qui l'accompagnent par distillation dans le vide. Il passe à 172-
175° sur 17 mm. et cristallise par refroidissement en beaux cris-
taux rayonnés qui, après dissolution dans la benzène et précipitation
par la ligroïne, fondent à 36-38°. Cet éther diméthylique, traité par
la potasse et l'iode de méthyle en solution méthylalcoolique, se
transforme aisément en triméthylphloroglucine fondant à 48-49°.

L'éther diméthylique, traité par la soude et le chlorure de ben-
zoyle, fournit un dérivé benzoylé cristallisé en fines aiguilles très
solubles dans les dissolvants organiques et fondant à 41-43°.

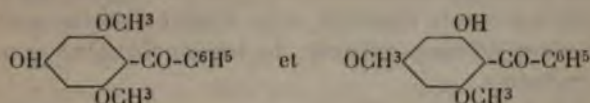
La benzoyldiméthylphloroglucine, dissoute dans le benzène, et
traitée à l'ébullition par un mélange de chlorure de benzoyle et de
chlorure de zinc, se benzoyle dans le noyau et fournit un composé



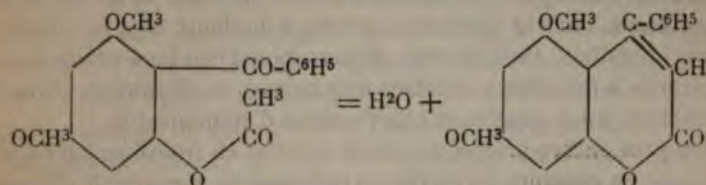
qui cristallise dans l'alcool en fines lamelles fondant à 117-118° ou
en aiguilles. Ce composé est identique au dérivé benzoylé de l'hy-

drocotoïne. En effet, saponifié par la potasse alcoolique, il fournit l'*hydrocotoïne* $C^6H^5-CO-C^6H^2(OCH^3)_2OH$, fusible à 93-95°.

Cette synthèse ne permet d'admettre pour l'*hydrocotoïne* que l'une des deux formules



L'auteur a pu décider entre les deux, grâce à une réaction déjà appliquée à la cotoïne par Cramicjan et Silber. Ils ont traité l'*hydrocotoïne* par l'acétate de sodium et un excès d'anhydride acétique, il s'est formé une coumarine substituée, ce qui ne peut s'expliquer qu'en adoptant pour l'*hydrocotoïne* la seconde formule. Il se passe en effet la réaction suivante :



Le *m*-diméthoxyphénylcoumarine forme de fines aiguilles soyeuses fondant à 166-167°; déméthylée par l'acide iodhydrique, elle fournit la *m*-dioxyphénylcoumarine fondant à 227-229°.

La *monoéthylphloroglucine*, préparée suivant les indications de Weidel et Pollak (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 347), bout à 220-221° sous 30 mm. et cristallise aussitôt. Quand on la traite en solution alcoolique par l'acide chlorhydrique, elle se transforme presque quantitativement dans l'*éther diéthylique*; mais dans l'action de l'iodure d'éthyle et de la potasse sur l'*éther monoéthylique*, il se fait surtout un pseudo-éther. Cet éther monoéthylique présente des ressemblances avec la cotoïne qui, traitée dans les mêmes circonstances, ne fournit pas non plus un éther méthylique, qui serait la *méthylhydrocotoïne*, mais bien un *pseudo-éther*.

L'éther monoéthylique de la phloroglucine, traité par un excès d'anhydride acétique, fournit un *dérivé diacétylé* bouillant à 194-196° sur 30 mm. et fondant à 40-42°. Quand on saponifie ces groupes acétyles pour faire le dosage, on trouve moins que la quantité théorique, parce qu'il se fait un produit de condensation acétylé dans le noyau. Le *dérivé dibenzoylé* correspondant fond à 75-77°.

L. BOUVEAULT.

Sur une nouvelle synthèse de la phloroglucine; E. PLASCH (*Mon. f. Ch.*, t. 48, p. 755-763; 27.1.98). — Depuis quelques années de nombreux travaux ont montré la possibilité de remplacer par simple hydrolyse les groupes AzH^2 par des hydroxyles dans les dérivés aromatiques. Dans cet ordre d'idées, l'auteur a obtenu la transformation presque intégrale du triaminobenzène symétrique en phloroglucine.

Le trinitrobenzène symétrique est commercial, l'auteur l'obtient tout à fait pur en passant par l'intermédiaire de sa combinaison avec l'aniline; régénéré de cette combinaison par l'acide chlorhydrique, il fond à 121° . Il est alors réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique; l'excès d'acide chlorhydrique est ensuite chassé par distillation dans le vide, puis l'étain est précipité par l'hydrogène sulfuré. La solution de chlorhydrate de triaminobenzène est ensuite fortement concentrée au bain-marie dans le vide; on en achève la dessiccation dans le vide sec en présence de chaux vive. Le chlorhydrate cristallisé, ainsi obtenu, dissous dans l'eau bien privée d'air, et soumis à l'ébullition pendant huit heures, se décompose intégralement en phloroglucine et chlorhydrate d'ammoniaque.

On peut encore arriver au même résultat en transformant l'acide picrique en chlorure de picryle et réduisant ce corps par le chlorure stanneux en excès; le chlorhydrate de triaminobenzène peut alors être souillé d'une petite quantité de triaminophénol.

Le chlorhydrate de triaminobenzène traité par un grand excès d'anhydride acétique fournit un dérivé *triacétylé*



fusible à 208° ; ce corps prend naissance avec difficulté.

L. BOUVEAULT.

Sur la méthylphloroglucine; H. WEIDEL (*Mon. f. Ch.*, t. 48, p. 223-236; 14.7.98). — Dans un récent travail (voir le mémoire précédent), on a montré que le chlorhydrate de triamidobenzène symétrique, longtemps chauffé à l'ébullition en solution aqueuse, se dédouble intégralement en chlorhydrate d'ammoniaque et phloroglucine. L'auteur a songé à généraliser cette réaction en traitant d'autres dérivés aromatiques triaminés symétriques, tels que *2.4.6.-triaminotoluène*, le *2.4.6.-triamino-m.-xylène*, le *2.4.6.-triaminomésitylène*. L'auteur a, en effet, obtenu, et avec de bons rendements, des phloroglucines correspondantes, méthylées dans le noyau.

Le *2.4.6.-triaminotoluène* est obtenu par réduction du trinitro-

toluène correspondant préparé par la méthode de Hepp (*Ann. Ch.*, t. 215, p. 341); on le trouve aussi dans l'industrie. La réduction se fait par l'étain et l'acide chlorhydrique en excès; on ajoute ensuite à la solution stanneuse une quantité de chlorhydrate d'ammoniaque suffisante pour précipiter l'étain à l'état de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{AzH}_4\text{Cl}$. On essore les cristaux, remet les eaux-mères dans le vide et les précipite par un grand excès d'alcool qui achève de précipiter le chlorostannite d'ammoniaque. La solution alcoolique, contenant le chlorostannite de la base nouvelle, est distillée et le résidu dissous dans l'eau, saturé par H_2S . La liqueur filtrée est ensuite distillée dans le vide et les cristaux obtenus séchés dans le vide en présence de chaux. On obtient ainsi à l'état de pureté le *trichlorhydrate de 2.4.6-triaminotoluène*. Ce corps dissous dans l'eau et maintenu pendant trente heures à l'ébullition dans un courant d'acide carbonique (il s'oxyde fortement au contact de l'air en se colorant) se dédouble en chlorhydrate d'ammoniaque et méthylphloroglucine qu'on enlève à la solution aqueuse concentrée dans le vide par agitation avec l'alcool amylique. La solution alcoolique est additionnée d'eau et débarrassée d'alcool par un courant de vapeur d'eau. Ce phénol est assez difficile à purifier complètement; on y arrive cependant en le dissolvant dans l'éther acétique et ajoutant peu à peu à la solution du xylène dans lequel il est à peu près insoluble. Il fournit alors de fines aiguilles blanches fondant à $214-216^\circ$, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'éther acétique, l'acide acétique bouillant, peu solubles dans le xylène bouillant, insolubles dans le benzène et la ligroïne.

Le chlorure ferrique colore le méthylphloroglucine, même en solution très étendue, en violet bleu foncé. Ses solutions additionnées de petites quantités de soude, de carbonate de sodium et d'ammoniaque, se colorent rapidement en brun au contact de l'air. Comme la phloroglucine, son homologue supérieur colore en rouge violacé un copeau de pin humecté d'acide chlorhydrique.

Le rendement en produit brut atteint 80-87 0/0 de la théorie.

Le *dérivé triacétylé* obtenu par l'action d'un grand excès d'anhydride acétique bouillant fond à 52° ; il est très soluble dans les dissolvants organiques. L'éther chloroxycarbonique réagit à la manière d'un chlorure d'acide en présence de soude et fournit l'*éther tricarbonique* $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3(\text{O}-\text{CO}_2\text{C}^2\text{H}_5)^3$ qui bout à $245-248^\circ$ sous 17 mm. et ne cristallise pas à -20° .

Quand on traite la méthylphloroglucine dissoute dans l'alcool méthylique par un courant d'acide chlorhydrique sec, elle se comporte à la manière de son homologue inférieur, avec cette diffé-

rence qu'au lieu de donner un éther diméthylrique, elle fournit principalement un éther monométhylrique qui bout à 195-198° sous 20 mm. et fond à 121°. Ce composé pouvant exister sous deux formes isomères, l'auteur le nomme éther monométhylrique; il n'a pas encore rencontré son isomère.

On obtient cependant l'éther diméthylrique en saturant la solution d'acide chlorhydrique, chauffant ensuite, saturant à nouveau et répétant à plusieurs reprises ce traitement. Le mélange des deux éthers bout à 174-198° sous 20 mm. L'éther monométhylrique cristallise le premier; la masse cristallisée est reprise par le benzène bouillant qui, par refroidissement, abandonne la plus grande partie de l'éther monométhylrique; les eaux-mères sont redistillées et la partie bouillant à 176-184° sous 20 mm. est dissoute dans le xylène et additionnée d'un excès de ligroïne; cette solution, refroidie à - 40°, abandonne le reste de l'éther monométhylrique. On peut facilement extraire des eaux-mères le second éther. L'éther diméthylrique forme de fines aiguilles microscopiques fondant à 60-61°, bouillant à 178-180° sous 20 mm., très solubles dans tous les dissolvants organiques, sauf la ligroïne.

L'action de la potasse fondante sur la méthylphloroglucine ne donne guère que de l'acide carbonique et de l'acide acétique. L'hydroxylamine semble former un mélange d'une dioxime et d'une trioxime.

L. BOUVEAULT.

Sur la 2.4.-diméthylphloroglucine (m.-xyloglucine); H. WEIDEL et F. WENGEL (*Mon. f. Ch.*, t. 49, p. 236-249; 14.7.98). — Le trinitro 2.4.6-m.-xylène a été obtenu par nitration directe, selon la méthode de Luhmann (*Ann. Ch.*, t. 144, p. 276). La réduction a été opérée à l'aide de l'étain et de l'acide chlorhydrique et l'obtention du chlorhydrate de 2.4.6-triaminoxylène n'est pas différente de celle du chlorhydrate de triaminotoluène, qui a été décrite dans le mémoire précédent. En faisant bouillir ce chlorhydrate avec de l'eau pendant 18 à 24 heures, on le dédouble en 2.4-diméthylphloroglucine qu'on enlève par épuisement à l'éther. La purification de ce produit est assez délicate et s'obtient par un procédé analogue à celui qui a été employé pour la méthylphloroglucine.

La m.-xyloglucine fond à 163°; elle est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther acétique, l'éther chaud, moins soluble dans l'éther froid, presque insoluble dans le benzène. La solution dans l'acide acétique cristallisable abandonne de magnifiques cristaux clinorhombiques qui sont anhydres. Elle se dépose aussi en beaux

Cristaux de ses solutions aqueuses, mais ces cristaux, qui semblent **rhomboïques**, contiennent $3H^2O$. La solution aqueuse donne avec le chlorure ferrique une solution d'un rouge violacé.

Le **dérivé triacétylé**, peu soluble dans l'éther, fond à 123° ; l'éther obtenu par l'action du chlorocarbonate d'éthyle en présence d'un alcali est un éther dicarbonique $C^6H(CH^3)_3(OH)(OCO^2C^2H^5)_2$, il bout à $242-243^{\circ}$ sous 16 mm., il est butyreux à la température ordinaire.

Quand on traite la diméthylphloroglucine par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique, on la transforme dans un **éther monométhylique** qui bout à 188° sous 20 mm. et fond à $100-101^{\circ}$.

L. BOUVEAULT.

Sur le triaminomésitylène et la triméthylphloroglucine symétrique; H. WEIDEL et F. WENZEL (*Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 249-268; 14.7.98). — Le trinitromésitylène s'obtient sans difficulté, mais sa réduction a fourni à M. Ladenburg seulement le diaminomésitylène (*Ann. Ch.*, t. 179, p. 176). L'auteur a opéré la réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique en présence d'acide acétique cristallisable qui facilite la dissolution du dérivé nitré. La réaction est très vive, on la termine au bain-marie. Quand tout l'étain est dissous, on verse le produit de la réaction dans l'eau glacée et aussitôt se dépose à l'état cristallin le chlorostannite du triaminomésitylène. On essore ce sel à la trompe, puis on le redissout dans l'eau et on le décompose par H^2S . La solution filtrée qui est incolore contient le chlorhydrate, on la distille dans le vide, elle fournit le **chlorhydrate de triaminomésitylène** avec un rendement de 65-70 0/0; il a pour formule $C^6(CH^3)_3AzH^3.HCl^3$.

La base elle-même est difficile à obtenir pure à l'état de liberté, à cause de sa très grande oxydabilité par l'oxygène de l'air. On a pu cependant l'obtenir en la précipitant par la soude concentrée et la traitant par le xylène; elle se dépose de ce dissolvant en fines aiguilles fondant à $117-119^{\circ}$, se colorant rapidement à l'air. Elle est très soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide. Si l'on veut préparer son **dérivé triacétylé** en traitant son chlorhydrate par un excès d'anhydride acétique bouillant, il y a séparation d'un groupe AzH^2 et remplacement de ce groupe par un oxhydrile qui est éthérifié; on obtient donc le corps $C^6(CH^3)_3(AzH-CO-CH^3)_2(O-CO-CH^3)$ qui fond à $204-205^{\circ}$ et qui traité par HCl fournit le **dichlorhydrate** $C^6CH^3_3(OH)_2AzH^2.HCl^2$.

Cette réaction laisse prévoir que l'hydrolyse du triaminomésitylène se fera aisément; elle est, en effet, terminée après une ébul-

lition de 14 heures. La *triméthylphloroglucine* qui en dérive (*mésitoglucine*) cristallise anhydre en aiguilles soyeuses, fondant à 184°; elle est identique au produit obtenu par O. Margulies (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 1046) dans la méthylation de la phloroglucine. Elle cristallise dans l'eau en en retenant 3 molécules.

Le *dérivé triacétylé* est en grands cristaux clinorhombiques transparents, fondant à 162°; le chlorocarbonate d'éthyle ne donne qu'un *éther dicarbonique* qui est liquide et bout à 230-232° sous 14 mm.

La méthylation par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique fournit un *éther monométhylique* qui bout à 196-198° sous 20 mm. et fond à 120-121°.

La triméthylphloroglucine fondue avec la potasse ne donne que de l'acide carbonique et de l'acide acétique. L. BOUVEAULT.

Réduction des cétones aromatiques par le sodium et l'alcool; A. KLAGES et P. ALLENDORFF (*D. ch. G.*, t. 31, p. 948; 9.5.98). — Les auteurs ont observé que la benzophénone était transformée presque quantitativement en diphénylméthane par réduction au moyen du sodium et de l'alcool éthylique; ils ont appliqué cette réaction à la préparation d'un certain nombre de carbures. On emploie pour la réduction 1 p. de cétone, 1 p. de sodium, 10 p. d'alcool et on opère à l'ébullition en introduisant le sodium le plus rapidement possible; on sature alors par l'acide carbonique, additionne d'eau, distille l'alcool et épuise à l'éther.

Diphénylméthane. — Eb. 260-265°, 158° (35 mm.), 141° (27 mm.); $D_{16}^{16} = 0,944$; $n_D^{16} = 1,56957$.

p-Benzyltoluène. — Obtenu par réduction de la p-phényltoylcétone. Eb. 279-280°. $D_{18}^{18} = 0,994$.

4-Méthoéthophénylméthane-phényle. — L'isopropylbenzophénone d'où dérive ce carbure a été obtenue par la méthode Friedel-Craft, mais avec la ligroïne comme solvant; elle bout à 334-336° (203-204° sous 20 mm.); $D_4^{18} = 1,0364$. Le carbure bout à 310° (176° sous 13 mm.); $D_4^{18} = 1,007$.

1.2.4-Triméthophénylméthane-phényle. — La cétone bout à 328° (211° sous 23 mm.); et la densité est de $D_4^{18} = 1,0332$. Le carbure bout à 308°-312° (190-191° sous 20 mm.); $D_4^{18} = 1,0151$.

1.3.5-Triméthophénylméthane-phényle. — Cétone : eb. 180° sous 17 mm.; carbure : eb. 300-303° (183° sous 11 mm.); f. 36°. En même temps se forme du métysilène.

p-Éthoxydiphénylméthane. — Eb. 317° (203° sous 12 mm. et 217° sous 37 mm.). $D_{24}^{24} = 1,038$.

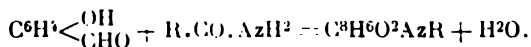
Dans certains cas, la réduction ne conduit cependant qu'au carbinol, il en est ainsi avec la tétraméthyl et la tétréthyl diamino-benzophénone.

L'acétophénone fournit un peu d'éthylbenzène et de styrolène, mais donne surtout le méthylphénylcarbinol; éb. 118° sous 40 mm. et 203°,6 (corr.) à la pression atmosphérique. Son éther benzoïque bout à 189° sous 21 mm., mais se décompose sous une pression plus élevée en acide benzoïque et styrolène. La phényluréthane du carbinol fond à 94°. L'éthylbenzène a été caractérisé par transformation en dérivé tétrabromé fusible à 138-139° et qu'on obtient par action du brome en présence de Al.

La réduction du 1.2.4-triméthyl-5-éthanoylphène (éb. 247-248°, 137-138° sous 20 mm., $D_4^{18} = 1,004$, oxime fus. à 85-86°) conduit au carbinol qui bout à 140-141° sous 18 mm. et 138° sous 15 mm.; $D_4^{18} = 0,9920$, fus. à 41°. Son éther acétique bout à 130° sous 13 mm. et la phényluréthane correspondante fond à 108°. HCl le transforme en dérivé chloré bouillant à 125-129° sous 13 mm., qu'il n'a pas été possible d'obtenir pur. L'éther acétique, chauffé avec la potasse alcoolique, se transforme en 1.2.4-triméthyl-5-vinylbenzène (éb. 212-214°, 97° sous 22 mm.) et fournit par action de la chaleur un polymère fus. à 118°. On obtient un second polymère fus. à 163° en chauffant l'éther chlorhydrique du carbinol avec de l'aniline. La triméthylvinylbenzène donne un bromure qui crist. en aiguilles fus. à 65-66°.

La réduction de l'acétylmésitylène conduit au carbinol correspondant, éb. 248° (141° sous 24 mm.), f. à 71°, dont l'éther acétique bout à 252° (134-135° sous 15 mm.) et dont la phényluréthane fond à 124°. Il donne un éther chlorhydrique bouillant à 126-127° sous 16 mm. La saponification de l'éther acétique ne fournit pas de carbure non saturé, mais régénère le carbinol; on obtient cependant le vinylmésitylène en chauffant l'éther chlorhydrique avec de l'aniline. Ce carbure bout à 208-209° et, traité par SO_4H^2 à 80 0/0, se transforme en un polymère fus. à 62°. E. E. BLAISE.

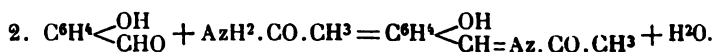
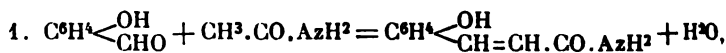
Condensation de l'aldéhyde salicylique avec les amides acides; F. CEBRIAN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1592-1604; 11.7.98). — L'aldéhyde salicylique est capable de se condenser avec les amides acides, avec élimination d'eau :



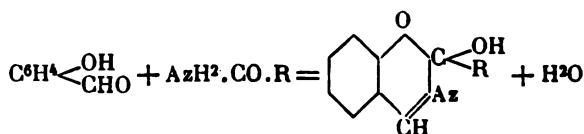
Les amides choisies sont l'acétamide, la formamide et la benzamide.

Les produits de condensation sont des poudres amorphes, d'une solubilité généralement faible, sauf dans les alcalis étendus et froids.

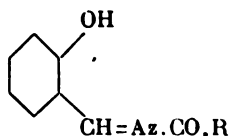
Deux hypothèses peuvent être proposées pour leur formation :



Mais, d'une part, le groupe $\text{CO} \cdot \text{AzH}^2$ ne se laisse plus déceler par ses réactions ordinaires; de l'autre, il est très difficile de séparer ces corps en leurs composants. Aucune de ces équations n'est donc admissible. L'étude des produits d'oxydation indique d'ailleurs l'existence d'un nouvel anneau à 6 chaînons :

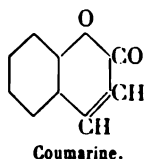
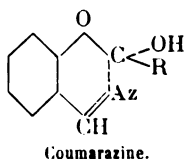


Quant au schéma suivant :

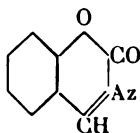


il suppose la possibilité d'une seconde condensation avec l'acétamide, ce qui est contraire à la réalité.

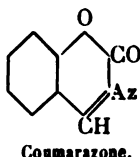
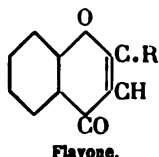
Ce nouvel anneau est désigné par l'auteur sous le nom de coumarazine, par analogie avec la constitution de la coumarine :



Le résultat de la condensation de l'aldéhyde salicylique avec la formamide serait l'oxycoumarazine, avec l'acétamide et la benzamide la méthyl et la phényloxy coumarazine. Le produit d'oxydation est la coumarazone :



Les coumarazines sont des matières d'un beau jaune, qui développent, au contact de SO^4H^2 conc., une coloration rouge intense. La constitution et les propriétés de la coumarazone offrent une grande analogie avec celles du groupe colorant des flavones.



H. COPAUX.

Sur la semicarbazone de l' α -ionone; Ferd. TIEMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1736-1739; 11.7.98). — L'auteur se sert avec avantage de la semicarbazide pour séparer l' α -ionone de l'isomère β . Il opère de la façon suivante : Le produit de l'action de SO^4H^2 sur la pseudo-ionone renferme un mélange de pseudo-ionone, d'ionone α et d'ionone β . — On commence par chauffer ce mélange avec KOH alcoolique pour décomposer la pseudo-ionone non condensée, puis on entraîne par un courant de vapeur les deux ionones isomériques. Celles-ci sont ensuite transformées en semicarbazones au moyen du chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium. Le mélange des deux semicarbazones est alors recristallisé plusieurs fois dans de l'alcool absolu. Les premières portions qui se déposent constituent la semicarbazone de la β -ionone pure, f. à 148° . — Les eaux-mères qui renferment un mélange de semicarbazones α et β sont traitées par SO^4H^2 , puis par le chlorhydrate d'hydroxylamine; l'oxime α qui se dépose est ensuite dédoublée par un acide, et l'ionone α régénérée à l'état de pureté. — La semicarbazone de l'ionone α fond à 138° après plusieurs cristallisations dans l'alcool faible. — L' α -ionone pure bout à 135° sous 18 mm.; $\gamma_{20} = 0.931$; $n_D = 1.49922$; la p.-bromophénylhydrazone fond à 143° , et l'oxime à 89° .

L'ionone α fournit également une semicarbazone isomérique qui fond à 108° après cristallisation dans un mélange de ligroïne et d'éther. Celle-ci est probablement elle-même un mélange, car on peut en retirer par des cristallisations dans l'alcool la modification fusible à 148° qui est la seule stable. Dans aucun cas on n'a pu observer le passage des semicarbazones de l'ionone α à celles de l'ionone β .

P. FREUNDLER.

Dimorphisme de l'hémipinate monométhylrique α ; R. WEGSCHEIDER (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 589; 30.11.97). — L'auteur a

récemment annoncé (*Mon.*, t. 18, p. 422) que l'hémipinate monométhylque α fondant à 121-122° existait sous une seconde modification fusible à 138° qui possède précisément le même point de fusion que l'hémipinate monométhylque β . Mais le nouveau composé a conservé la réaction avec FeCl^3 que seul donne l'éther α ; de plus, cristallisé dans l'eau, il fond à nouveau à 121-122°.

On obtient la seconde modification fusible à 138° de l'éther α en le faisant cristalliser dans l'éther, d'où il se dépose avec une molécule d'eau. Le corps hydraté fond à 98-102°; ce n'est qu'après déshydratation que son point de fusion monte à 138°.

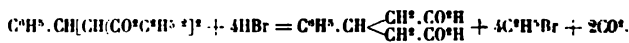
L. BOUVEAULT.

Sur l'acide phénylglutarique et sur ses dérivés; S. AVERY et Rosa BOUTON (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 509-515; 6.7.98).

— L'action du chlorure de benzylidène sur le malonate d'éthyle sodé donne naissance uniquement à du benzylidène malonate d'éthyle, et non pas à l'éther benzylidène-dimalonique.

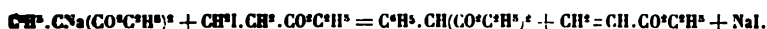


L'éther benzylidène-dimalonique s'obtient, par contre, en chauffant des solutions alcooliques de benzylidène-malonate d'éthyle et d'éther malonique sodé. Il se présente sous la forme d'un liquide non distillable, même sous pression réduite. — L'éther brut a été chauffé pendant 24 heures avec 10 part. de HBr concentré au réfrigérant ascendant. Il se dégage CO^2 et du bromure d'éthyle, et le résidu est constitué par de l'acide β -phénylglutarique qu'on fait cristalliser dans l'eau bouillante :



Lamelles brillantes, f. à 140°, solubles dans les dissolvants organiques, sauf l'éther de pétrole. — Le sel d'argent $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^4\text{Ag}^2$ s'obtient en précipitant le sel ammoniacal par AgAzO^3 ; il est peu soluble dans l'eau chaude. — Le sel de baryum renferme 2 mol. H^2O ; poudre blanche insoluble dans l'alcool. — Le sel de cuivre se présente sous la forme d'un précipité cristallin verdâtre. Il répond à la formule $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^4\text{Cu}.2\text{H}^2\text{O}$. — Les sels alcalins sont solubles dans H^2O . — L'anhydride $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^3$, obtenu en chauffant l'acide avec du chlorure d'acétyle, cristallise dans un mélange de benzène et de ligroïne en lamelles brillantes, f. à 105°, solubles dans le chloroforme et l'éther. — L'acide anilé correspondant $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H} \\ \text{CH}^2\text{COAzHC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ fond à 168°. — L'anile obtenu en

Chaufant l'acide anilé cristallise en aiguilles blanches, f. à 223°, solubles dans l'alcool. — L'acide *p.-tolylé* fond à 154-155°. — En **chauffant** l'anhydride phénylglutarique avec du phénol et SO^4H^2 , on obtient une masse brunâtre qui vire au bleu par addition d'alcali. — SO^4H^2 fumant transforme le même anhydride en un composé acide cristallisé qui fond à 153° et dont le sel d'Ag a pour formule $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^6\text{Ag}^2$. — L'action de l'éther β -iodopropionique sur le phénylmalonate d'éthyle sodé peut être représentée par l'équation :



P. FREUNDLER.

Sur l'acide α -méthyl- β -phénylglutarique ; S. AVERY et Mary L. FOSSLER (*Am. chem. Journ.*, t. 20, p. 516-519; 6.7.98). — L'acide α -méthyl- β -phénylglutarique a été obtenu en condensant l' α -méthylcinnamate de méthyle avec l'éther malonique sodé; l'acide méthylphénylpropanetricarbonique ainsi obtenu a été distillé et a fourni, par perte de CO^2 , l'anhydride méthylphénylglutarique; ce dernier a été dissous dans AzH^3 , puis transformé en sel de cuivre, et enfin ce dernier décomposé par H^2S . — L'acide méthylphénylglutarique cristallise dans le benzène en lamelles f. à 122°, solubles dans les dissolvants organiques, sauf l'éther de pétrole.

P. FREUNDLER.

Sur l'acide hydrocuminique (*p.*-pseudopropylcyclohexanecarbonique) ; V. MARKOVNIKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 52; 1898, fasc. 1). — L'ac. hydrocuminique $\text{C}^8\text{H}^{10} < \begin{smallmatrix} \text{C}^3\text{H}^7 \\ \text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$ 1.4, isomère de l'ac. décanaphténique, a été obtenu en hydrogénant l'ac. cuminique par le procédé décrit autrefois par l'auteur. Après traitement deux fois répété par Na et l'alcool amylique bouillant, il n'y a plus d'ac. cuminique, mais il reste des produits incomplètement hydrogénés qu'on détruit par la sol. de permanganate; par SO^4H^2 , on sépare ensuite un produit cristallin qu'il suffit de laver à l'eau et de dessécher pour avoir l'ac. hydrocuminique pur. — Ce corps fond à 94-95°. Il est sol. dans l'éther de pétrole, d'où il cristallise par évaporation lente en gros cristaux (2 cm.), du système monoclinique; sol. dans le benzène, le chloroforme, l'éther ordinaire, l'éther benzoïque; ins. dans l'eau froide, un peu sol. dans l'eau chaude, d'où il se sépare sous forme de flocons cristallins. C'est un acide faible; ses sels alcalins sont déjà décomposés par l'eau. — L'éther méthylque $\text{C}^{10}\text{H}^{17}(\text{O}^2\text{CH}^3)$ s'obtient en traitant le sel d'Ag par CH^3I ; $n_D^{20} = 0,9614$; Eb. 234-235°. — L'amide

$C^{10}H^{17}OAzH^3$ se prépare en chauffant pendant 20 heures à 100° , en tubes scellés, l'éther méthylique avec AzH^3 conc. ; F. $169^\circ,5$ - $170^\circ,5$; peu sol. dans l'eau froide, un peu plus sol. dans l'eau bouillante, d'où il cristallise en aiguilles; sol. dans l'alcool. — L'anilide $C^{10}H^{17}OAzHC^6H^5$ s'obtient en faisant bouillir pendant 2 heures l'acide avec un excès d'aniline; cristaux grisâtres, F. 201 - 202° . — L'auteur et ses élèves, Sérébriakof et Einhorn, ont trouvé autrefois que l'ac. p.-méthyl-naphténique $C^6H^{10}\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CO^2H \end{smallmatrix}$ 1.4 se transforme par l'ébullition en un isomère liquide; il paraît en être de même de l'ac. p.-pseudopropyl-naphténique ou hydrocuminique.

A. CORVISY.

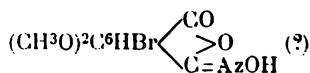
Amides des o.-aldéhydo-acides; A. BISTRZYCKI et F. FYN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 922; 9.5.98). — Le chlorure de l'acide bromo-opianique, traité par AzH^3 , donne une amide vraie



fusible à 200° . — L'acide nitro-opianique donne de même un chlorure qui crist. en feuillets fusibles à 137 - 138° et fournit une amide fondant à 203° avec décomposition.

Les auteurs espéraient passer de ces amides aux composés opiazoniques $R \begin{smallmatrix} CO-AzH \\ CH=Az \end{smallmatrix}$, par action de l'hydroxylamine, et pour faire l'identification ils ont préparé la bromo-opiazone par action de l'hydrazine sur l'acide bromo-opianique. L'opiazone bromée cristallise en aiguilles fusibles à 231 - 232° et donne un dérivé acétylé $(CH^3O)^2C^6HBr \begin{smallmatrix} CO-Az-CO-CH^3 \\ CH=Az \end{smallmatrix}$ fondant à 173° .

Par action de l'hydroxylamine sur l'amide bromo-opianique, on obtient deux corps, l'un insoluble dans la soude, f. 267° , répondant à la formule d'une oxime simple, mais n'en possédant pas la constitution, car il fournit avec l'anhydride acétique un dérivé mono-acétylé fusible à 242° ; l'autre, soluble dans la soude et fondant à 227° . Ce dernier constitue un produit d'oxydation



et donne un dérivé mono-acétylé fusible à 159° .

L'hydroxylamine réagit de même sur l'acide nitro-opianique,

mais la combinaison soluble dans la soude est en très faible proportion. Ce composé, soluble dans les alcalis, fond à 265° et répond à la formule d'une oxime amide, mais donne un dérivé mono-acétylé fusible à 245°.

L'amide bromo-opianique ne donne pas non plus de dérivés du type $(\text{CH}^3\text{O})^2\text{C}^6\text{HBr} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \text{Az}$; traitée par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, elle fournit un dérivé diacétylé fusible à 150°.

E. E. BLAISE.

Bromuration des alcoylphthalimides; Franz SACHS (*D. ch. G.*, t. 34, p. 1225; 23.5.98). — L'auteur a constaté que le meilleur mode de préparation des alcoylphthalimides consistait dans la distillation des phthalates acides d'amines; il donne en outre les points d'ébullition suivants : méthylphthalimide, 285°,7 (761 mm.); éthyl-, 285° (758 mm.); propyl-, 296°,9 (758 mm.); isopropyl-, 286° (761 mm.); butyl-, 311°,8 (758 mm.).

La méthylphthalimide a été bromée à 160-170°, à la pression ordinaire; le rendement est théorique. La bromométhylphthalimide $\text{CH}^4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{Az-CH}^2\text{Br}$ est soluble à chaud dans la plupart des solvants et très peu soluble à froid; on ne peut la faire cristalliser dans l'alcool qui la décompose. Prismes rhombiques, f. 149-150°; attaque les muqueuses et provoque des phlyctènes.

Par ébullition avec l'acide bromhydrique, la bromométhylphthalimide se décompose en AzH^3 , méthanal et acide phthalique; elle réagit sur les alcools méthylique et éthylique pour donner les dérivés méthoxylé $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CO})^2\text{Az.CH}^2.\text{OCH}^3$ (f. 121°) et éthoxylé $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CO})^2\text{Az-CH}^2(\text{O})-\text{C}^2\text{H}^5$ (f. 83°, éb. 325°). L'eau fournit de même le composé $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CO})^2\text{Az-CH}^2\text{OH}$, fus. à 141-142°, mais facilement décomposable en phthalimide et méthanol, et qui donne un iodhydrate fondant à 148-150°.

L'oxyméthylphthalimide traitée par l'oxychlorure de phosphore fournit l'oxyde $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CO})^2\text{Az.CH}^2.\text{O.CH}^3.\text{Az}(\text{CO})^2\text{C}^6\text{H}^4$ qui crist. en prismes fus. à 207°, mais qui par action prolongée de POCl^3 se transforme en chlorométhylphthalimide fus. à 132-133°.

La bromuration de l'éthylphthalimide conduit à un dérivé tri-bromé $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CO})^2\text{Az-C}^2\text{H}^2\text{Br}^3$ fus. à 190-191°; sa constitution est incertaine.

E. E. BLAISE.

Capacité de réaction des sels d'ammonium organiques; J. TAFEL (*D. ch. G.*, t. 34, p. 1319-1350; 13.6.98). — L'omission de *soc. chim.*, 3^e sér., t. xx, 1898. — *Trav. étrang.* 49

deux mots, dans le mémoire récemment paru sous le même titre, a renversé le sens d'une phrase de ce mémoire.

Le bromure de phényltriméthylammonium, pris dans son entier, n'est pas indifférent envers le brome; il s'unit à lui, au contraire, en donnant un dibromure cristallisé $C^6H^5.Az(CH^3)^3.Br^2$, aiguilles orangées, fus. à 112° . Mais le noyau benzénique de ce sel est complètement indifférent à l'action du brome.

H. COPAUX.

Action du bromure d'o.-xylylène sur les amines aromatiques primaires; M. SCHOLTZ [*D. ch. G.*, t. 31, p. 1154 (23.5.98); voir *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 20, p. 597]. — *Xylylène-bis-o.-chloraniline* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH^2-AzH-C^6H^4Cl \\ CH^2-AzH-C^6H^4Cl \end{smallmatrix}$ — A été obtenue par action du bromure d'o.-xylylène sur l'o.-chloraniline en solution chloroformique. Feuillet fusibles à 79° .

Le dérivé bromé correspondant, obtenu à partir de l'o.-bromaniline, fond à 132° .

Xylylène-bis.-o.-anisidine. — Longues aiguilles, f. 105° .

Xylylène-bis- α -naphtylamine f. 148° .

β -naphtyl-dihydro-isindol $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH^2 \\ CH^2 \end{smallmatrix} Az-C^{10}H^7$. — Ce corps, préparé à l'aide de la β -naphtylamine, fond à 232° .

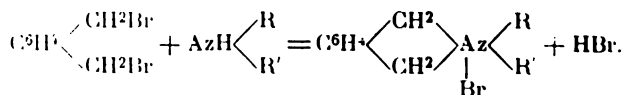
Quant aux amines à fonction grasse, renfermant un noyau aromatique, elles réagissent toujours avec formation de dérivés dihydro-isindoliques, quelle que soit la position des groupements substituants dans le noyau.

C'est ainsi que l'o.-tolubenzylamine donne le *chlorhydrate d'o.-méthyl benzyl-dihydro-isindol* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH^2 \\ CH^2 \end{smallmatrix} Az-CH^2C^6H^4-CH^3$.

La base libre est liquide et se décompose par distillation.

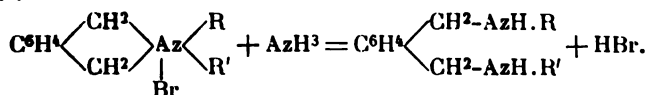
E. E. BLAISE.

Sur les bases dérivées de la xylylène-diamine et sur un noyau à onze chaînons; M. SCHOLTZ (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1700-1707: 11.7.98). — L'auteur a montré précédemment qu'en chauffant le bromure d'o.-xylylène avec une amine secondaire grasse, on obtient un bromure quaternaire suivant l'équation :

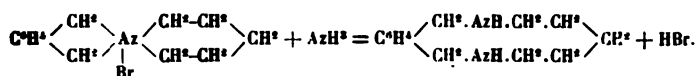


L'action de AzH^2 à haute température sur ces bromures quater-

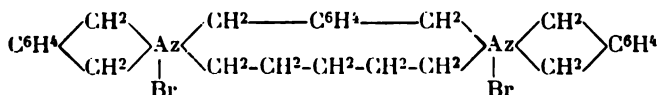
On donne lieu au remplacement du brome par le groupe AzH^2 , et à la migration simultanée d'un des radicaux alcooliques, de sorte qu'on obtient finalement un composé qui est deux fois amine secondaire :



Cette réaction s'effectue même lorsque l'amine secondaire $AzH \begin{array}{c} \diagup R \\ | \\ \diagdown R' \end{array}$ est une base cyclique, telle que la pipéridine. Ainsi, en chauffant à 200° , en vase clos, le bromure de xylylènepipéridonium, on obtient la *pentaméthylènexylylènediamine*



Liquide incolore, doué d'une odeur faible, et bouillant à 182° sous 20 mm. Les sels sont solubles dans l'eau. Le *sulfate* cristallise en aiguilles blanches, et le *dérivé nitrosé* $C^{13}H^{18}Az^2(AzO)^2$ en aiguilles jaunâtres fusibles avec décomposition vers 104° . La combinaison avec le chlorure de l'acide benzène-sulfonique $C^6H^4(CH^2)^2Az^2.(SO^2C^6H^5)^2$ se présente sous la forme de prismes incolores f. à 132° , solubles dans l'alcool, insolubles dans les alcalis et l'éther. — La pentaméthylène-xylylènediamine s'unit elle-même au bromure d'o.-xylylène en présence de potasse alcoolique pour donner naissance au *bromure complexe*



qui se présente sous la forme d'une masse cristalline très hygroscopique f. à 65° . La base correspondante est très soluble dans l'eau. — Le *chloroplatinate* $C^{29}H^{34}Az^2Cl^2 + PtCl^4$ et le *chloraurate* $C^{29}H^{34}Az^2Cl^2.2AuCl^3$ sont en aiguilles jaunes peu solubles dans l'eau. — L'eau de brome transforme le bromure précédent en un *perbromure* $C^{29}H^{34}Az^2Br^6$; poudre cristalline jaune, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. — La *diisobutylxylylènediamine* $C^6H^4(CH^2)2AzH.C^4H^9^2$, préparée par un procédé analogue, se présente sous la forme d'un liquide incolore, bouillant à $188-190^\circ$ sous 20 mm. Le *dérivé nitrosé*, le *chloroplatinate*, le *chloromercure*, etc., sont incristallisables. La combinaison avec le chlorure de l'acide benzenesulfonique cristallise en prismes f. à 157° . Le *bromure*

mure résultant de l'action du bromure d'o.-xylylène sur la diisobutylxylylènediamine $\left[\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 \end{array} \text{Az} \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^9 \\ \text{CH}^2 \end{array} \right]^2$ C^6H^4 fond à 57°;

paillettes hygroscopiques, solubles dans le chloroforme, insolubles dans l'éther.

L'action de l'ammoniaque sur le bromure de xylylènediéthylammonium est un peu différente; elle donne naissance à l'éthyl-dihydro-iso-indol $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 \end{array} \text{Az} \cdot \text{C}^2\text{H}^5$. Ce dernier est un liquide insoluble dans l'eau; il bout vers 220° en se décomposant. Le chlorhydrate cristallise en aiguilles blanches solubles dans l'alcool et H^2O , insolubles dans l'éther. Le chloroplatinate fond à 192°; aiguilles jaunes solubles dans l'eau. — L'iodométhylate fond à 165°; il est soluble dans l'eau et l'alcool. — L'éthyl-dihydro-iso-indol peut s'obtenir également en faisant agir l'éthylamine sur une solution alcoolique de bromure d'o.-xylylène.

P. FREUNDLER.

Sur l'emploi du bromure d'o.-xylylène pour caractériser les bases; M. SCHOLTZ (*D. ch. G.*, t. 34, p. 1707-1709; 11.7.98). —

L'auteur résume ses études sur l'action du bromure d'o.-xylylène sur les amines grasses et aromatiques, primaires, secondaires et tertiaires. Les amines peuvent être divisées en 8 groupes : 1° Les amines primaires aliphatiques, qui s'unissent au bromure d'o.-xylylène pour donner des dérivés du dihydro-iso-indol $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 \end{array} \text{AzR}$.

— 2° Les amines secondaires grasses qui fournissent des bromures d'ammonium quaternaires $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ \text{CH}^2 \end{array} \text{Az} \begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \text{Br} \end{array}$; — 3° Les amines ter-

tiaires qui donnent naissance à des bromures de diammonium $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{CH}^2 - \text{Az}(\text{R}^3)\text{Br} \\ \text{CH}^2 - \text{Az}(\text{R}^3)\text{Br} \end{array}$; — 4° Les amines aromatiques primaires non

substituées en position ortho qui fournissent des dérivés du dihydro-iso-indol; — 5° Les amines aromatiques primaires substituées en position ortho, qui donnent naissance à des xylylènediamines substituées $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{CH}^2 - \text{AzH.R} \\ \text{CH}^2 - \text{AzH.R} \end{array}$; — 6° Les amines primaires aromatiques

substituées en position 1.2 et 1.6, qui ne réagissent pas sur le bromure d'o.-xylylène; — 7° Les amines secondaires aromatiques ou mixtes, qui donnent également des dérivés de la xylylènediamine $\text{C}^6\text{H}^4 \cdot (\text{CH}^2\text{AzR}^2)^2$; — 8° Enfin, les amines aromatiques ter-

tiaires qui ne s'unissent pas au bromure d'o.-xylylène.

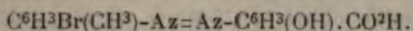
P. FREUNDLER.

Azophénols dérivés de la bromoparatoluidine de Wroblewski [$C^6H^3Br(CH^3).AzH^2$. 1:3:6]; J. T. HEWITT et H. E. STEVENSON (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1782-1785; 11.7.98). — Description de corps employés à la préparation de l'induline.

Bromotolu-azophénol $C^6H^3Br(CH^3).Az=Az.C^6H^4.OH$. — Le chlorhydrate de bromotoluidine ($Br.CH^3.Az^2=1:3:6$) est diazoté, puis versé dans une dissolution alcaline de phénol. L'azophénol, précipité par CO_2 , est purifié par dissolution dans l'ac. acétique et reprécipitation par l'eau. Il forme des feuillets jaune clair, contenant une demi-molécule d' H^2O et fusibles à 104° , il s'unit aux acides acétique, benzoïque et benzènesulfonique, en donnant les sels correspondants.

Bromotolu-azo- α -naphтол $C^6H^3Br(CH^3).Az=Az.C^{10}H^6.OH$. — S'obtient avec un faible rendement, en substituant l' α -naphтол au phénol dans la préparation précédente. Cristaux rouge sombre, fus. à 160° , insol. dans la ligroïne.

Acide bromotolu-azosalicylique



— L'union de la bromotoluidine diazotée avec l'acide salicylique permet de préparer ce corps, fus. à 228° . Il donne des pptés avec les sels métalliques et se combine aux alcools méthylique et éthylique avec formation d'éthers.

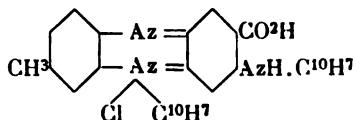
H. COPAUX.

Action de l' α -naphtylamine sur l'acide bromotolu-azosalicylique; J. T. HEWITT et H. E. STEVENSON (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1785-1789; 11.7.98). — L'aniline réagit sur l'ac. o.-chlorobenzène-azosalicylique en formant l'anilide de l'acide aposafranonecarbonique. L'absence de tout corps analogue à l'azophénine et la présence de $AmCl$, constatées dans cette réaction, ne prouvent pas, d'une manière complète, l'exactitude du premier schéma proposé par les auteurs.

Il est admissible, en effet, que cette substance attendue, analogue à l'azophénine, se décompose en anilide, avec séparation d'hydrogène. L'o.-chloraniline serait alors substituée par l'aniline, avec formation provisoire de l'analogue de l'azophénine, de même que l'aniline, réagissant sur le sulfanilate d'azodiphénylamine, donne de l'azophénine, et non de l'azophénine sulfonée.

Si cette explication est exacte, l'action de l' α -naphtylamine sur l'ac. bromotolu-azosalicylique doit aboutir à la formation d'un dérivé toluphénazinique; mais, si le groupe naphtyle se substitue au bromotolyle, le dérivé doit être de nature naphthophénazinique.

En réalité, cette dernière substitution ne se produit pas, mais un atome de Br se sépare. Le résultat de la réaction est un corps halogéné, d'une purification difficile. On le dissout dans KOH alcoolique, puis on le précipite par l'eau. La solution acétique de ce précipité est traitée par ClH conc. et l'on obtient un chlorhydrate cristallin, de couleur violette, répondant à la formule $\text{C}^3\text{H}^{24}\text{ClAz}^3\text{O}^2$. L'énergie avec laquelle l'acide est combiné dans cette matière conduit à lui attribuer la constitution suivante :



Ce sel est insol. dans l'eau et les carbures, sol. dans l'aniline, l'ac. acétique et l'alcool, auxquels il communique des colorations bleues ou violettes.

La base correspondante n'a pu être isolée, mais ses différents sels ont été obtenus : bromure, iodure, nitrate, sulfate. Ils sont insol. dans l'eau.

H. COPAUX.

Notice sur l'azophénine; J. T. HEWITT et H. E. STEVENSON (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1789-1791; 11.7.98). — La structure proposée par Fischer et Hepp pour l'azophénine repose principalement sur la saponification de ce corps par SO_4H^2 alcoolique. Une autre constitution est cependant possible en théorie, en se basant sur la même réaction. Néanmoins, les auteurs n'ont pas trouvé trace des produits secondaires qui doivent se former dans ce dernier cas. La formule symétrique de Fischer et Hepp est donc admissible.

On la confirme encore par un essai direct sur l'hydrazophénine. La diazotation de ce corps ne donne qu'un résultat négatif; l'hydrazophénine ne contient pas de groupe d'amine primaire.

H. COPAUX.

Etude physico-chimique sur les sels de diazonium, l'hydrate de diazonium et les diazoïques normaux; W. B. DAVIDSON et A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1612-1648; 11.7.98). — Les auteurs ont cherché à démontrer par des méthodes physiques que l'hydrate de diazobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{.Az}^2\text{OH}$ et les sels de diazonium (le chlorure par exemple, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.Az}^2\text{Cl}$) ont des constitutions différentes, représentées respectivement par les formules

$\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az}=\text{Az}.\text{OH}$ et $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az}\begin{smallmatrix} \text{Az} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$. Ils ont effectué dans ce but un grand nombre de déterminations de conductibilités électriques et de chaleurs de neutralisation, et ils sont arrivés à montrer que le diazonium dans ses sels se comporte comme l'ammonium, tandis que l'hydrate de diazobenzène, traité par un alcali, dégage une quantité de chaleur du même ordre que celle que fournit un acide fort dans les mêmes conditions. Les résultats détaillés des expériences se trouveront dans le mémoire original. P. FREUNDLER.

Sur l'action à distance des groupements substitués dans le noyau tétrazolium; Edgar WEDEKIND et Leo STAUWE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1746-1757; 11.7.98). — Les auteurs ont étudié comparativement une série de dérivés formazyliques $\text{R}.\text{C}\begin{smallmatrix} \text{Az}-\text{AzH}.\text{X} \\ \text{Az}=\text{Az}.\text{Y} \end{smallmatrix}$, dans le but d'établir l'influence des groupements R, x et y sur la facilité d'oxydation de ces composés. La nature du groupement R a bien plus d'influence que celle des groupements x et y. Le carbone du groupement formazyle s'éloigne beaucoup des carbones du noyau benzénique.

Les auteurs ont préparé un certain nombre de corps nouveaux se rattachant à cette classe. L'acide formazylbenzène-*m.-o.*-dicarbonique $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}\begin{smallmatrix} \text{Az}-\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H}(1.3) \\ \text{Az}=\text{Az}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H} \quad (1.2) \end{smallmatrix}$ s'obtient en condensant l'acide benzylidène hydrazoncarbonique avec l'acide *o.*-diazobenzoïque. Poudre rougeâtre f. à 225°, soluble dans SO^4H^2 en pourpre, dans l'acétone et dans les alcalis. — L'isomère *m.-p.* fond à 218° et l'isomère *m.-m.* à 214°. L'acide formazylbenzène-*m.-carbo-*nique $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}\begin{smallmatrix} \text{Az}-\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H} \\ \text{Az}=\text{Az}.\text{C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$, préparé d'une façon analogue avec le chlorure de diazobenzène, cristallise dans l'alcool en aiguilles d'un rouge noirâtre, f. à 202°. En oxydant ce composé par Az^3O^3 en solution alcoolique, on obtient le chlorure de l'acide triphényltétrazolium-carbonique $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}\begin{smallmatrix} \text{Az}-\text{Az}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H} \\ | \\ \text{Az}=\text{Az} < \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$.

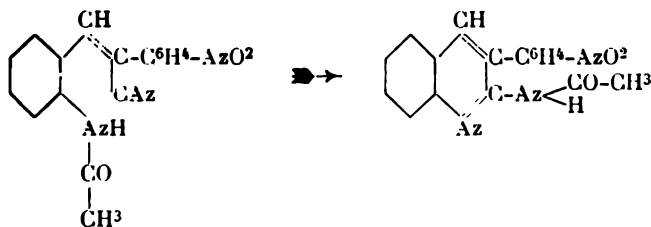
L'iodure se présente sous la forme d'une poudre jaunâtre, f. à 217°, soluble dans l'éther. — L'acide *o.*-chloroformazylbenzène-*m.-car-*bonique $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}\begin{smallmatrix} \text{Az}-\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}^2\text{H} \\ \text{Az}=\text{Az}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{Cl} \end{smallmatrix}$ cristallise en aiguilles rouge foncé, f. à 217°, solubles dans l'acide acétique et l'acétone. — L'acide *m.*-nitroformazylbenzène-*m.-carbo-*nique fond à 185°; poudre rougeâtre, soluble dans le chloroforme, peu soluble dans la

Un ppté verdâtre soluble en bleu vert dans AzH^3 ; elle réduit les sels d'argent, donne avec Fe^3Cl^6 une coloration brun-violet et fournit un chlorhydrate cristallisé fusible à 193° . E. E. BLAISE.

Action des alcalis concentrés sur l'éther dihydrocollidine-mécarbonique; O. COHNHEIM (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1033; 9.5.98). Lorsqu'on distille cet éther au bain de sable avec une lessive de potasse à 60-75 0/0, on obtient l'éther dihydrocollidine monocarbonique, fus. à $89-90^\circ$. En même temps se forment de la diméthylcyclohexénone, bouillant à $208-210^\circ$, et une très petite quantité de dihydrocollidine bouillant à $165-166^\circ$. Cette base donne un chlorure fus. à 52° et un chloroplatinate qui se décompose au-dessus de 210° ; elle précipite à chaud les sels de Mg.

E. E. BLAISE.

Nouvelle synthèse des aminoquinoléines; R. PSCHORR (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1289; 13.6.98). — Le cyanure de p.-nitrobenzyle se condense avec l'o.-acétaminobenzaldéhyde, et le produit obtenu, traité par la soude, se transforme en α -acétamino- β -p.-nitro-phénylquinoléine



Cette transposition moléculaire a été vérifiée sur les nitriles α -acétaminophénylcinnamique, α -acétaminocinnamique et α -aminocinnamique.

Nitrile α -p.-nitrophényl-o.-acétaminocinnamique. — La condensation de la p.-acétaminobenzaldéhyde et du cyanure de p.-nitrobenzyle est effectuée vers 50° , au moyen de l'éthylate de sodium. Le nitrile fond à $214-215^\circ$ (corr.) et fournit un chlorhydrate crist.

α -Acétamino- β -p.-nitrophénylquinoléine. — Obtenue par action de la soude alcoolique étendue sur le nitrile précédent, f. $219-220^\circ$ (corr.). Avec la soude alcoolique concentrée, on obtient l' α -amino- β -p.-nitrophénylquinoléine, f. 258° (corr.). Chloroplatinate se décomposant à 270° . Le chlorhydrate, le nitrate et le sulfate sont cristallisés. La base, traitée par AzO^3Na en présence d'acide acé-

tique, se transforme en β -*p*.-nitrophényl- α -carbostyrile, f. 326° (corr.).

Lorsqu'on condense l'*o*.-acétaminobenzaldéhyde avec le cyanure de benzyle, on obtient directement l' α -amino- β -phénylquinoléine. Cette base possède une odeur de carbylamine et fond à 155-156° (corr.); elle bout à 360° avec légère décomposition. Son chloroplatinate est crist. et son picrate fond à 234°. Par diazotation, elle se transforme en β -phényl- α -carbostyrile qui cristallise en aiguilles fus. à 235° (corr.). Ce dernier s'obtient encore en chauffant au B.-M., pendant 5 heures l'*o*.-aminobenzaldéhyde avec le phényl-acétate de sodium séché à 130°.

Pour obtenir l' α -aminoquinoléine, l'auteur a traité le nitrile *o*.-acétaminocinnamique par l'éthylate de sodium. Ce nitrile s'obtient en réduisant le dérivé nitré correspondant. Il a préparé d'abord l'amide *o*.-nitrocinnamique par action du chlorure d'acide sur AzH_3 ; cette amide fond à 185° (corr.) et, traitée par $SOCl_2$ ou P_2O_5 , elle se transforme en nitrile *o*.-nitrocinnamique. Ce nitrile bout à 194-196° sous 7 à 8 mm. et fond à 92°; réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique en liqueur alcoolique, il fournit le nitrile *o*.-aminocinnamique fus. à 134-135° (corr.) et dont le picrate fond à 192-193° (corr.). Le dérivé acétylé correspondant fond à 172-174° (corr.). La condensation de ce dérivé ou du nitrile *o*.-aminocinnamique au moyen de l'éthylate de sodium conduit à l' α -aminoquinoléine, f. à 129° (corr.). Le picrate se décompose vers 250-251°.

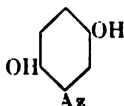
E. E. BLAISE.

Introduction directe de l'hydroxyle dans la β -oxyypyridine;
R. KUDERNATSCH (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 613-629; 30.11.97). — Si l'on chauffe dans une capsule d'argent la β -oxyypyridine avec un grand excès de potasse et un peu d'eau, à une température comprise entre 290 et 310°, il se dégage de l'hydrogène et l'on obtient le sel de potassium d'une dioxypyridine. Pour la purifier il est bon de la transformer en dérivé acétylé aisément cristallisable et qu'on saponifie ensuite.

Cette dioxypyridine forme de courtes aiguilles blanches, jaunissant peu à peu à l'air, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther acétique, peu solubles dans l'éther, presque insolubles dans le benzène, le chloroforme et la ligroïne. Elle se dissout aisément dans les acides et les alcalis étendus. Chauffée dans un tube capillaire, cette substance commence à se colorer à 170°, brunit vers 220-225° et fond à 248°. La solution aqueuse se colore en bleu foncé au contact du chlorure ferrique.

Le *chlorhydrate* cristallise avec H^2O ; hydraté il fond à 106° et desséché à 154° . Cette dioxypyridine est différente des dioxypyridines connues ; au contact de l'anhydride acétique, elle fournit un *dérivé monoacétylé* en longues aiguilles incolores fondant à 156° .

Cette dioxypyridine constitue l' $\alpha\beta$ -dioxypyridine



car elle possède de grandes ressemblances avec l'hydroquinone et, en particulier, la propriété de donner par oxydation une quinone. L'oxydation peut se faire par l'acide sulfurique étendu et l'hydrate de bioxyde de manganèse. La *pyridoquinone* constitue une poudre microcristalline lourde, de couleur violette, peu soluble dans l'eau et dans les dissolvants organiques, très soluble dans les acides et les alcalis. Elle charbonne au-dessus de 200° .

La réduction par l'amalgame de sodium la retransforme dans la dioxypyridine qui lui a donné naissance.

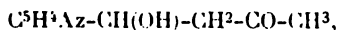
L. BOUVEAULT.

Sur le β -acétacétylpyridyle ; A. FERENCZY (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 673 ; 30.11.97). — Le nicotianate d'éthyle se condense avec l'acétone, en présence du sodium en solution dans l'étherabsolu. Le dérivé sodé obtenu est décomposé par l'acide carbonique en solution aqueuse. La β -acétacétylpyridine forme de fines aiguilles blanches fondant à 85° et distillant à 171° sous 15 mm. : elle est très soluble dans les dissolvants organiques.

Le *chlorhydrate* fond à 92° , le *chloroplatinate* qui est normal à $173-175^\circ$, le *chloromercure* B. $\cdot HCl + HgCl^2$ à $123-125^\circ$; un autre *chloromercure* B. $\cdot HgCl^2$ est en fines aiguilles soyeuses fondant à $107-110^\circ$.

L'hydroxylamine fournit une *dioxime* fondant à 79° et la phénylhydrazine un dérivé du pyrazol.

L'hydrogène dégagé par l'acide acétique et la poudre de zinc fournit l'acétone alcool

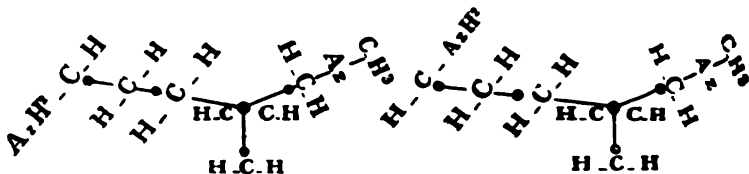


fondant à $115-117^\circ$, dont le *chloroaurate* fond à $143-145^\circ$.

La distillation avec la poudre de zinc en grand excès donne une huile basique, bouillant à $210-220^\circ$, de composition C^8H^5AzO .

L. BOUVEAULT.

Sur les tropylamine; R. WILLSTÆTTER et W. MULLER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1202 à 1214; 23.5.98). — Par réduction de la tropinonoxime, les auteurs ont obtenu deux tropylamine. En adoptant la formule de la tropine qui résulte des recherches de Willstætter (voir *Bull. Soc. chim.*, t. 20, p. 325), cette isomérisie, analogue à celle de la tropine et de la ψ -tropine, est mise en évidence par les schémas suivants, qui résultent de la projection horizontale des molécules suivant trois plans verticaux.



On voit que, dans l'un de ces schémas, le groupe AzH^3 est compris entre deux plans exclusivement carbonés, tandis que dans l'autre il est situé entre un plan carboné et un plan renfermant le groupe $Az-CH^3$.

ψ -Tropylamine. — Cette base, qui constitue l'isomère stable, s'obtient en réduisant l'oxime par le sodium et l'alcool amylique, à l'ébullition. Elle bout à 98-100° sous 17^{mm}, 5, à 107° sous 26 mm. et à 213° à la pression atmosphérique. Elle possède une odeur de pipéridine et absorbe CO_2 , est miscible à l'alcool, l'éther et l'eau; ses vapeurs colorent en rouge un copeau de sapin humecté d'HCl. C'est une base énergique, biacide; son chlorhydrate et son carbonate sont cristallisés; elle fournit un picrate fus. à 236-238°.

Le chloraurate fond à 223-224° et le chloroplatinate



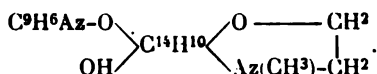
fond anhydre à 257°.

La ψ -tropylamine donne avec le sulfure de carbone un dithiocarbamate, fus. à 204-205° avec décomposition; avec le phénylsénévol, on obtient la ψ -trotylphénylthio-urée, fus. à 172°.

Tropylamine. — On obtient cet isomère en réduisant la tropinonoxime par l'amalgame de sodium en liqueur alcoolique et acétique. Cette base est très analogue à la précédente par ses propriétés physiques et bout à 211° (corr.) sous 760 mm. Son picrate fond à 235° et son chloroplatinate, anhydre et beaucoup moins soluble que celui de la base ψ , fond à 257°. Le sulfure de carbone donne un dithiocarbamate fus. à 194-195° et le phénylsénévol, une thio-urée qui fond à 142-143°.

La trotylamine peut être transformée en ψ -trotylamine par ébullition avec l'amylate de sodium. Les deux bases sont séparées par cristallisation fractionnée des thio-urées. E. E. BLAISE.

Ether oxyde de la morphine et de la quinoléine; P. COHN (*Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 106-114; 30.4.98). — L' α -chloroquinoléine, portée à l'ébullition, est additionnée peu à peu de morphine séchée à 120°; après avoir enlevé l'excès de morphine par la soude, on obtient la nouvelle base, sous forme de petits cristaux, fondant à 158°, très peu solubles dans l'eau. Cette base peut être représentée par la formule :



Le chloroplatinate noircit sans fondre à 180-190°. Le sulfate neutre $(\text{C}^{26}\text{H}^{34}\text{Az}^2\text{O}^3)^2\text{SO}^4\text{H}^2 + 3\text{H}_2\text{O}$ est en fines aiguilles, peu solubles dans l'eau froide. Le bichromate est un précipité orangé, le tartrate fond à 98°, le picrate à 250-252°. Le sulfate neutre est un poison convulsivant énergique. L. BOUVEAULT.

Sur la pilocarpidine; J. HERZIG et H. MEYER (*Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 56-60; 31.3.98). — Les auteurs ont démontré récemment (*Bull.* (3), t. 16, p. 4), contrairement à l'opinion de Hardy et Calmels, que la pilocarpine contient seulement un groupe méthyle lié à l'azote. D'autre part, Petit et Polonowsky [*Bull.* (3), t. 18, p. 554 et 702] ont montré que la transformation de la pilocarpine en pilocarpidine était une simple isomérisation et, par suite, ne se faisait pas avec départ d'alcool méthylique, comme l'avaient annoncé Hardy et Calmels.

Les auteurs se sont procuré une pilocarpidine de la maison Merck, extraite du jaborandi, qui s'est montrée différente de la pilocarpidine obtenue à l'aide de la pilocarpine par les précédents chercheurs. Cette soi-disant pilocarpidine contient un CH^3 lié à l'azote, tandis que la pilocarpidine vraie n'en contient aucun.

De plus, le chloro-aurate de la pilocarpidine vraie fond à 120°-124°, tandis que le chloro-aurate de la pilocarpine modifiée (pilocarpidine de Petit et Polonowsky) fond à 151-156°.

L. BOUVEAULT.

Alcaloïdes des cactées; A. HEFFTER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1193; 23.5.98). — 1. *Pellotine* (*Ibid.*, t. 27, p. 2975; t. 29, p. 216). — L'iodhydrate de cette base, $\text{C}^{13}\text{H}^{19}\text{AzO}^3 \cdot \text{HI}$, cristallise en prismes

jaunes. L'essai Herzig-Meyer (*Mon. f. Ch.*, t. 15, p. 612; t. 16, p. 599) montre que la pellotine renferme deux méthoxyles et un groupe méthylimidé.

II. *Alcaloïdes de l'anhalonium Lewinii*. — Outre l'anhalonine, cette cactée renferme trois alcaloïdes.

Mezcaline $C^{11}H^{17}AzO^3$. — Crist. en aiguilles; se ramollit à 105° et fond mal à 150-160°. Le chlorhydrate $C^{11}H^{17}AzO^3HCl$ crist. en aiguilles très solubles dans l'eau; l'iodhydrate est analogue. Le chloraurate est en prismes orangés très solubles dans l'eau. La base renferme trois méthoxyles et un groupe $Az.CH^3$; elle fournit un iodométhylate cristallisant en prismes fusibles à 174°; celui-ci, traité par $AgCl$, donne le chlorométhylate correspondant qui fournit un chloroplatinate $(C^{11}H^{17}AzO^3.CH^3)_2PtCl^6$ crist. en aiguilles.

L'oxydation du sulfate de mezcaline au moyen de MnO^4K donne un acide azoté, cristallisant en aiguilles, fus. à 169°.

La mezcaline est l'alcaloïde actif de l'anhalonium; 0^{sr}.2 de sulfate provoquent rapidement des hallucinations.

Anhalonidine. — Octaèdres fondant à 154°. Inactive sur la lumière polarisée; peu soluble dans l'éther anhydre, facilement soluble dans l'eau. Le chlorhydrate, l'iodhydrate et le sulfate sont cristallisés. Le chloraurate $C^{13}H^{15}AzO^3HAuCl^4$ fond à 152°.

L'anhalonidine renferme $2O-CH^3$, mais pas de méthyle à l'azote. Elle ne donne pas de dérivé benzoylé.

Anhalonine $C^{12}H^{15}AzO^3$. — L'iodhydrate et le chloraurate sont cristallisés. Cette base est secondaire; elle donne un dérivé nitrosé qui cristallise en prismes, fus. à 59°. Traitée par l'iodure de méthyle, elle fournit l'iodhydrate de méthylanhalonine; la méthylanhalonine, traitée de même, donne un iodométhylate cristallisant en feuillets, fus. à 210°.

L'anhalonine renferme un méthoxyle.

Lophophorine $C^{13}H^{17}AzO^3$. — N'a pas encore été obtenue cristallisée; mais son chlorhydrate est solide. Cette base renferme un méthoxyle.

E.E. BLAISE.

Sur les alcaloïdes de la *Macleya cordata* R. Br; K. HOPFGARTNER (*Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 179-211; 15.6.98). — Eykman, en 1881, a étudié les racines de cette même plante et en a extrait un alcaloïde qu'il a nommé *macleyine* et qui présente beaucoup de ressemblances avec la *protopine*, extraite par Hesse de l'opium (Eykman, *R. tr. ch. P.-B.*, t. 3, p. 182; Hesse, *Ann. Lieb.*, suppl. 8, p. 318). L'identité de ces deux bases fut rendue plus

probable encore par les travaux d'E. Schmidt (*Arch. Pharm.*, t. 231, p. 136).

L'auteur a traité seulement les tiges et les fleurs et a laissé les racines; il a modifié heureusement le procédé d'extraction indiqué par ses devanciers (voy. le Mémoire original). Il a obtenu deux alcaloïdes qu'il a séparés par cristallisation dans l'eau de leurs nitrates.

Le *nitrate* le moins soluble décomposé par la potasse fournit la *macleyine* ou *protopine* que l'on enlève par extraction au chloroforme. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, cette base est en beaux cristaux blancs fondant à 207°, presque insolubles dans l'eau et les alcalis, très peu solubles dans l'alcool froid. Cet alcaloïde ne possède aucun goût, mais ses sels sont d'une saveur amère. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré en le colorant en violet.

La *macleyine* a pour formule $C^{20}H^{19}AzO^5$; traitée par la méthode Zeisel, elle ne fournit pas d'iodure alcoolique.

Le *nitrate*, très peu soluble dans l'eau, cristallise anhydre; le *chlorhydrate* est en fins prismes hexagonaux, il est peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. L'*iodométhylate*



est en fines aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau.

L'oxydation de cette base par le permanganate de baryum n'a fourni comme acide volatil que de l'acide formique. L'amalgame d'aluminium donne naissance à un produit d'hydrogénation en tables incolores fondant à 148° et de composition $C^{18}H^{21}AzO^4$.

Le second alcaloïde est obtenu pur à l'aide de la cristallisation d'un *nitrate* assez soluble dans l'eau; la base est précipitée à l'état amorphe, mais on peut la faire cristalliser dans l'éther où elle est peu soluble. Elle forme de grandes tables limpides fondant à 157-158°. Le corps une fois fondu cristallise quelques degrés au-dessous de son point de fusion et ne fond plus qu'à 166-167°.

Cette seconde base a pour formule $C^{21}H^{23}AzO^5$ et contient deux groupes OCH^3 que l'on met en évidence par la méthode de Zeisel. Le *nitrate* cristallise avec 1 1/2 H^2O qu'il fond à 100°. Le *chlorhydrate* est en fines aiguilles soyeuses contenant également 1 1/2 H^2O ; le *chloroplatinate* est plus soluble, le *bromhydrate* contient 1 1/2 H^2O et l'*iodhydrate* seulement H^2O . Cette base est identique avec la β -*homochelidonine* extraite par Tietz et König du chélionium majus et de la *sanguinaria canadensis* (*Arch. Pharm.*, t. 231, p. 136).

L. BOUYEAULT.

Sur le morin et la constitution des dérivés de la flavone et du flavonol ; J. HERZIG (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 700-714 ; 27.1.98).

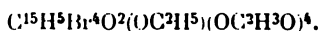
— L'auteur admet la formule $C^{15}H^{10}O^7$ proposée pour le morin par M. Perkin. Il a été amené à comparer le morin avec les corps de la série de la flavone et du flavonol et a constaté des réactions différentielles très nettes.

Les dérivés du flavonol sont jaunes, tandis que le morin, purifié soit par des cristallisations dans l'alcool en présence de noir animal, soit par traitement à l'acétate de plomb et à l'hydrogène sulfuré, peut être obtenu presque blanc. Il ne fournit pas de dérivé acétylé cristallisé, tandis que les dérivés de la quercétine fournissent des dérivés acétylés très bien cristallisés.

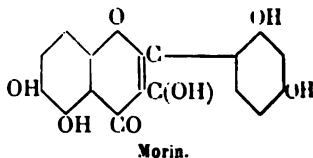
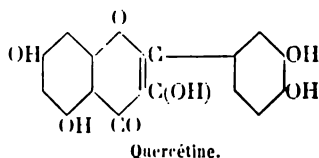
Les dérivés du flavonol, bromés en solution acétique, fournissent un dérivé bibromé, tandis que le morin donne un dérivé tétrabromé. Bromé en solution alcoolique, le morin fournit l'éther éthylique d'un dérivé tétrabromé, et ce corps a pour composition $C^{15}H^3Br^4(OC^2H^5)O^6 + 2H^2O$. Quand on traite cet éther par l'acide iodhydrique, on obtient un produit que Perkin et Bablich ont cru être le *tétrabromomorin* et qui fond à 285° ; ce produit est en réalité le morin lui-même, l'acide iodhydrique ayant agi comme réducteur.

Le *tétrabromomorin* qui fond à 258° peut être obtenu par bromuration directe du morin ou par saponification de l'éther précédent au moyen de l'acide chlorhydrique ; son dérivé acétylé fond à $192-194^\circ$.

L'éther éthylique du tétrabromomorin fournit un dérivé tétracétylé ne contenant pas d'eau de cristallisation et fondant à $116-120^\circ$; sa composition est représentée par la formule



Cette formule concorde avec la constitution analogue à celle de la quercétine que M. Perkin a proposé pour le morin.



L. BOUVEAULT.

Action de l'acide iodhydrique sur les dérivés bromés aromatiques ; J. HERZIG (*Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 90-95 ; 30.4.98). — L'auteur ayant remarqué que le tétrabromomorin chauffé à l'ébul-

tion avec de l'acide iodhydrique bouillant à 127°, était réduit à l'état de morin, a essayé ce même réactif sur des corps de constitution analogue.

La *dibromodiéthylorcine* est dans les mêmes conditions transformée en orcine, l'acide tribromo-m.-dioxylbenzoïque fournit de l'acide dioxylbenzoïque symétrique.

L'acide tribromo-m.-oxybenzoïque est réduit, mais bien plus lentement, en acide m.-oxybenzoïque, l'acide tribromobenzoïque n'est pas altéré dans les mêmes conditions, pas plus que l'o.-bromotoluène, l'acide o.-bromobenzoïque et l'acide p.-bromobenzoïque.

L. BOUVEAULT.

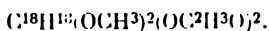
Études sur les principes immédiats de la résine de gaïac ;
J. HERZIG et F. SCHIFF (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 714-722 ; 27.1.98).

— Les auteurs, qui avaient interrompu ce travail commencé depuis longtemps, ont lu un récent travail sur le même sujet de M. Doebner (*Arch. Pharm.*, t. 234, p. 593) ; cela les a décidés à publier les résultats déjà obtenus par eux.

1 kg. de résine de gaïac finement pulvérisée est distillé dans un courant de vapeur d'eau en présence de 500 gr. de bicarbonate de sodium ; après refroidissement le liquide aqueux est décanté, puis la résine fondue deux fois en présence d'eau pure. Après refroidissement on la pulvérise et on l'épuise avec environ un litre et demi d'éther. La solution éthérée abandonne un résidu que l'on traite par un litre de benzène bouillant qui le dissout en partie. La solution benzénique est ensuite additionnée de 5 litres d'éther de pétrole ; on filtre le précipité et on concentre la solution. Le résidu, repris par l'alcool et saponifié par la potasse alcoolique, fournit au bout de vingt-quatre heures 60 gr. du sel de potassium de l'acide gaïacorésinique, insoluble dans l'alcool.

L'acide correspondant mis en liberté et recristallisé dans l'éther fournit de fines aiguilles que l'on peut avoir tout à fait pures.

Cet acide fournit un *dérivé acétylé* fondant à 108-110° et cristallisant dans l'alcool en belles aiguilles blanches ; sa composition et son poids moléculaire conduisent à faire un *dérivé diacétylé* de composition



Cet acide est donc un diphenol $C^{18}H^{15}OCH_3)_2(OH)_2$, ce qui est confirmé par son *dérivé dibenzoylé*, fusible à 132-135° (Doebner, 131°).

Les auteurs ont pu décider entre la formule $(C^{20}H^{26}O)_4$ qu'ils don-

nent à l'acide gaïacorésinique et $C^{20}H^{24}O^4$ qui a été admise par M. Doebner ; leurs analyses concordent mieux avec $C^{20}H^{26}O^4$.

On admet généralement et M. Doebner également que la distillation de l'acide gaïacorésinique fournit de la pyrogaïacine, du gaïacol et du gaïol (aldéhyde tiglique) qui a été caractérisé par son hydrazone. Les auteurs, en distillant une quantité importante d'acide pur obtenu par saponification de son dérivé acétylé, n'ont pas obtenu trace de cette aldéhyde.

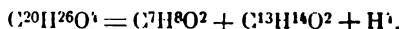
L'acide gaïacorésinique chauffé à 140° en tube scellé avec une solution acétique d'acide chlorhydrique, fournit du chlorure de méthyle, de la pyrocatechine et un corps fondant à 185° que M. Doebner a obtenu aussi et qu'il a appelé *acide nor-gaïacorésinique*.

On obtient ce corps en rendement presque théorique à l'aide de l'acide iodhydrique bouillant à 127° ; il a pour formule $C^{18}H^{12}O^4$ et non pas $C^{18}H^{20}O^4$. Ce corps est un *tétraphénol*, car il donne un *dérivé tétracétylé* en aiguilles blanches fondant à $100-102^\circ$.

L. BOUVEAULT.

Sur les principes immédiats de la résine de gaïac (II) ; J. HERZIG et F. SCHIFF (*Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 95-106 ; 30.4.98). — Dans un précédent travail (voir l'article précédent), les auteurs ont montré que l'acide gaïacorésinique $C^{20}H^{26}O^4$ contenait deux oxhydriles et deux méthoxyles. Cet acide se décompose par distillation en gaïacol $C^7H^8O^2$ et un corps nommé *pyrogaïacine* auquel Wilde a donné la formule $C^{13}H^{18}O^3$.

La *pyrogaïacine* cristallise dans l'alcool chaud en belles lamelles fondant à $180-183^\circ$ qui a pour formule, non pas $C^{13}H^{18}O^3$, mais bien $C^{13}H^{14}O^3$; de plus, ce corps contient un méthoxyle. Le dédoublement est alors représenté par l'équation :



Chacun des deux corps produits par ce dédoublement contient un des deux méthoxyles de l'acide gaïacorésinique ; il en est de même des oxhydriles. La *pyrogaïacine* fournit un *dérivé monoacétylé* en aiguilles brillantes, fondant à $122-124^\circ$, et un *dérivé monobenzoylé*.

La décomposition de la pyrogaïacine ne fournit pas de gaïacol : sa distillation avec la poudre de zinc, donne un hydrocarbure $C^{12}H^{12}$, obtenu par Wieser et nommé par lui gaïène. Elle constitue donc l'oxy-méthoxygaïène $C^{12}H^{10} \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$.

L'éthylation de l'acide gaïacorésinique fournit un *dérivé di-éthylé* cristallisé en aiguilles fondant à 100-102° et volatil dans le vide, sans décomposition. L'acide iodhydrique fournit l'*acide nor-gaïacorésinique* fondant à 185°, dont le *dérivé acétylé* fond à 100-102°.

L. BOUVEAULT.

Sur l'orosélone et la peucedanine ; M. POPPER (*Mon. f. Ch.*, t. 49, p. 268-280; 14.7.98). — L'auteur, étudiant deux échantillons différents de peucedanine commerciale, a obtenu des résultats tellement différents, qu'il a été obligé de préparer lui-même sa matière première à l'aide d'une grande quantité de racines de *peucedanum officinale* de provenance certaine. Employant la méthode d'extraction indiquée par Heut (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 176, p. 174), il a obtenu une assez grande quantité de cristaux fondant de 80 à 100° et colorés en jaune.

L'éther absolu sépare une partie très soluble A d'une portion moins soluble B qui, après épuisement par ce dissolvant, voit son point de fusion monter à 93-104°; après un grand nombre de cristallisations dans des dissolvants variés, on obtient le point de fusion de 104-105°, qui est celui obtenu par les différents auteurs pour la *peucedanine*. Ce corps bout à 276-281° sous 17 mm. et cristallise aussitôt identique par refroidissement. L'auteur donne à ce produit la composition $C^{15}H^{14}O^4$; il a constaté par le procédé de Zeisel que le corps contenait un groupe méthoxyle qui, après son départ, laisse de l'*orosélone*.

Cette *orosélone* s'obtient également dans l'action sur le même corps de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique. L'*orosélone* fond à 176° et a pour formule $C^{14}H^{12}O^4$. Elle donne naissance à un *dérivé monoacétylé*, belles aiguilles soyeuses blanches, fondant à 118°.

Le corps décrit le premier, que l'auteur croyait, au début de ses expériences, identique avec la *peucedanine*, est donc l'*éther méthylique de l'orosélone*.

En traitant par des cristallisations fractionnées nombreuses le corps A soluble dans l'éther, l'auteur a pu en extraire l'éther méthylique de l'orosélone, fondant à 104-105°, et un autre corps, d'apparence très bien cristallisé, mais fondant à 85-93°. Ce corps, dont la formule semble être $C^{16}H^{16}O^4$, est un mélange, car, traité par la méthode de Zeisel, il fournit une quantité d'iodure de méthyle intermédiaire entre ce qu'il faudrait pour un et deux méthoxyles.

L. BOUVEAULT.

Fermentation alcoolique sans cellules de levure (VII);
E. BUCHNER et R. RAPP (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1531; 27.6.98). — Dans ce nouveau mémoire, les auteurs s'occupent de la préparation du suc de la levure à l'état sec. Ce point était d'autant plus important à étudier que l'altération du suc frais rend les essais très difficiles.

Lorsque le suc de la levure a été concentré rapidement au début, il peut être séché ensuite à l'air, à 22-35°, sans subir une perte sensible de son activité. Cette observation vient à l'appui de l'opinion émise antérieurement par les auteurs qui admettent que la destruction de la zymase est due à l'action des diastases protéolytiques renfermées dans le suc de la levure; on sait, en effet, que ces diastases digestives sont considérablement gênées dans leur action par la concentration élevée des solutions.

Pour préparer le suc de levure à l'état sec, on opère de la manière suivante : Dans un grand ballon à évaporation dans le vide, mis en relation avec une trompe à eau, on introduit peu à peu 500 cc. de suc frais, et on évapore rapidement jusqu'à consistance sirupeuse, en ajoutant quelques gouttes d'huile d'olive, à une température de 20-25°. Cette opération dure environ une demi-heure. On étale alors le sirop en couche mince sur des lames de verre lavées à l'éther, et on achève de dessécher, soit dans le vide à 35°, soit à l'air à la même température ou à 22°. Au bout de 24 heures environ, on gratte l'enduit qui se trouve sur les lames de verre, on le pulvérise et on le sèche parfaitement dans le vide sec. On obtient ainsi, en partant de 500 cc. de suc frais, 70 grammes d'une poudre jaunâtre, qui rappelle l'albumine d'œuf desséchée et est douée d'une odeur agréable de levure. Elle se dissout presque intégralement dans l'eau.

En ramenant la solution aqueuse à la concentration qu'avait le suc avant évaporation, on constate que l'activité est, à très peu de choses près, la même que celle du suc primitif. Le mode de dessiccation finale semble n'avoir aucune influence, ce qui montre que l'oxygène est sans action sensible sur la zymase.

Tous les résultats indiqués ci-dessus sont résumés par les auteurs dans un tableau, dans lequel sont également rapportées deux expériences qui prouvent qu'après un mois de conservation le suc desséché a perdu sensiblement de son activité. Tous les essais ont été faits avec 2^{sr}.8 de suc desséché dissous dans 19 cc. d'eau, ce qui correspond à 20 cc. de suc frais; on a fait agir cette solution sur 8 grammes de saccharose.

A. FERNBACH.

Les enzymes sont-elles dialysables; Nikita CHODSCHAJEW (*Arch. de physiol.* 1898, p. 241). — Les expériences de M. Chodschajew se rapportent aux cinq enzymes suivantes : invertine de levure, diastase amylolytique du malt, émulsine, pepsine, trypsine. Les solutions d'enzymes ont été préparées au moyen de la solution antiseptique de fluorure de sodium à 1 0/0, et la dialyse s'est effectuée en présence d'une solution de fluorure de sodium à 1 0/0. Le dialyseur employé était le boyau de papier parchemin de Kühne. La dialyse était poursuivie pendant un temps plus ou moins long, pouvant varier de 1 à 10 jours à la température du laboratoire. Les dialyseurs étaient vérifiés à la fin de chaque expérience par une méthode fort ingénieuse : on sait que la matière colorante du sang ne dialyse pas, on introduisait dans le dialyseur une solution de ce pigment, et on plongeait le dialyseur dans de l'eau en maintenant le niveau intérieur de quelques centimètres plus élevé que le niveau extérieur : avec les dialyseurs imparfaits le liquide intérieur se colorait.

Les cinq enzymes examinées ont toujours dialysé; déjà au bout de 36 heures, en général, il est possible de manifester l'existence de traces d'enzymes dans le liquide extérieur, en faisant agir ce liquide à une température convenable sur la substance transformable. Après 8 jours de dialyse, l'activité du liquide extérieur est tout à fait nette et facile à mettre en évidence. Toutefois, si les enzymes dialysent, elles ne le font qu'avec une très grande lenteur; après 8 jours de dialyse, l'activité du liquide intérieur est infiniment plus grande que celle du liquide extérieur. Les enzymes dialysent également lorsque leurs solutions contiennent des substances colloïdes, albumine, caséum ou amidon, ces dernières substances étant absolument retenues par le dialyseur pendant la durée de l'expérience.

Quelle que soit la notion qu'on ait sur la nature des enzymes, il résulte de ces expériences que l'enzyme ou la substance porte-enzyme ne sont pas des substances albuminoïdes proprement dites, ces dernières étant indialysables; mais qu'elles partagent avec les protéoses la propriété de dialyser et de dialyser difficilement.

ARTHUS.

Action des réducteurs sur l'acide cholique; M. SENKOWSKI (*Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 1-5; 31.3.98). — L'auteur, n'ayant pas eu de bons résultats dans la réduction de l'acide cholique par le poudre de zinc en solution acétique, a opéré cette réduction par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge à 100° en tube scellé.

Le produit obtenu est dissous dans l'acide acétique cristallisable et traité par le zinc pour enlever l'iode fixé; on obtient un corps amorphe, très soluble dans les dissolvants organiques, fondant à 75-80° et possédant comme composition $(C^{24}H^{39}O)^2O$, ce qui a porté à le considérer comme l'anhydride d'un acide monobasique $C^{24}H^{40}O^2$. L'auteur a, de plus, préparé un éther éthylique et un nitrile par l'action du sulfocyanate de plomb à 250°; mais ces corps, qui n'ont pu être obtenus purs, n'ont rien donné de caractéristique.

L. BOUVEAULT.

Sur les albumoses (IV); H. SCHROTTER (*Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 211-223; 14.7.98). — Dans un précédent mémoire (*Bull.*, t. 16, p. 1738), l'auteur a montré que les albumoses industrielles, telles que la *peptone Witte*, étaient formées du mélange d'une albumine riche en soufre et d'une albumine plus pauvre qu'on peut séparer à l'état de chlorhydrates, mais avec une certaine difficulté. L'auteur est arrivé à de meilleurs résultats en passant par l'intermédiaire de l'acide nitreux.

25 gr. de *peptone Witte*, dissous dans 200 gr. d'eau, sont additionnés d'une solution concentrée de 25 gr. de nitrite de sodium et on ajoute par petites portions 16 gr. d'acide sulfurique dissous au préalable dans 3 fois son poids d'eau. Il se dépose un précipité solide dans un liquide jaune. Ce dernier, ajouté à l'éther, lui cède une petite quantité d'une huile jaune; la solution aqueuse, saturée de sulfate d'ammoniaque, abandonne une masse poisseuse qu'on purifie par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'éther. Elle se présente alors sous la forme d'une poudre ne donnant ni la réaction des dérivés nitrosés, ni la réaction du biuret; au contraire, la partie soluble dans l'éther donne la réaction des dérivés nitrosés.

Quant à la partie insoluble dans l'eau qui s'est déposée dès le début, c'est un acide soluble dans les alcalis et les carbonates et cristallisant par refroidissement de sa solution hydroalcoolique. Ce corps présente les plus grandes ressemblances avec l'*acide oxyprotéinesulfurique* obtenu par Maly dans l'action du permanganate sur l'albumine d'œuf; ces deux corps ne sont cependant pas identiques, le nouveau ne fournissant pas la réaction du biuret que donne l'acide oxyprotéinesulfurique.

La *peptone* fournit 35 0/0 de son poids de cet acide brut, mais ce poids est fortement réduit dans la purification. Son analyse a donné : C, 51; H, 5.7; Az, 15.7; S, 1.21; cendres, 0.28.

Le *sel de baryum* a pour analyse : C, 46.15; H, 5.32; Az, 13.5; S, 1.06; Ba, 9.6.

Ces deux analyses sont nettement différentes de celles données par Maly.

L. BOUVEAULT.

Sur la globuline du blanc d'œuf; A. PANORMOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 23, 1898, fasc. 1). — L'auteur a séparé du blanc d'œufs fraîchement pondus une globuline qui n'est qu'en partie soluble dans la sol. de $\text{SO}^4(\text{AzH}^4)^2$ à demi-saturée. La portion soluble (25 0/0 environ) possède les propriétés suivantes : elle cristallise facilement en fines aiguilles; $(\alpha)_D = -23^\circ,9$; elle s'unit chimiquement à HCl en donnant un composé défini par le p. rot. La globuline serait ainsi un mélange de deux corps, dont l'un, celui qui est soluble dans la sol. de $\text{SO}^4(\text{AzH}^4)^2$ à demi-saturée, paraît identique à l'albumine cristallisée. En effet, la globuline soluble et l'albumine ont les propriétés suivantes communes : 1° elles cristallisent sous la même forme; 2° elles ont presque le même p. rot. : $-23^\circ,9$ et $-23^\circ,6$; 3° elles donnent avec HCl des composés ayant le même p. rot., pourvu que la dialyse ait été effectuée dans les mêmes conditions de température et de concentration; 4° les composés formés avec HCl ont la même composition centésimale; 5° les deux substances ont les mêmes réactions qualitatives.

A. CORVISY.

Sur les albumines du blanc d'œuf; A. PANORMOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 119; 1898, fasc. 1). — Par la précipitation fractionnée des albumines de l'œuf de poule des sol. de $\text{SO}^4(\text{AzH}^4)^2$, l'auteur a séparé deux albumines : l'une cristallisée, déjà étudiée par l'auteur; l'autre non cristallisée, et qui fait l'objet de l'étude actuelle. Cette dernière est facilement soluble dans l'eau et donne toutes les réactions de l'albumine. Elle s'unit aux hydrazides et à l'ac. phosphorique et forme avec ces corps des composés définis. Son poids moléc., d'après ces composés, doit être 3358.

A. CORVISY.

Hydrolyse du glycogène; Christine TEBB (*Journal of Physiology*, t. 22, p. 423). — Lorsqu'on soumet le glycogène à l'action des acides minéraux, on produit une série de substances qu'on peut désigner par analogie avec ce qui se passe pour l'amidon, sous les noms de glycogène soluble, érythro-dextrine, achroodextrine et glycose. La glycose est le terme unique de transformation ultime de tous ces produits sous l'influence des acides.

Soumis à l'action de la diastase amylolytique de la salive, du suc pancréatique, ou du malt, le glycogène fournit presque unique-

ment de l'achroodextrine. On trouve, il est vrai, parmi les produits de transformation une érythroextrine, mais elle est toujours en quantité très petite par rapport à l'achroodextrine.

L'enzyme hépatique fournit des produits analogues; mais la proportion d'érythroextrine trouvée dans les premiers stades de la réaction est toujours notable. Le produit ultime de l'action de l'enzyme hépatique est de la dextrose et non pas de la maltose, comme avec les enzymes salivaire et pancréatique et la diastase du malt.

Par l'action prolongée des diverses enzymes, il se produit toujours aux dépens du glycogène une achroodextrine (la dystrope-dextrine de Seegen) inattaquable par ces enzymes. ARTHUS.

Influence de la bile et des sels biliaires sur la protéolyse pancréatique; CHITTENDEN et ALBRO (*The American Journal of Physiology*, t. 4, p. 307). — Les auteurs étudient dans leur mémoire l'action de la bile fraîche sur la protéolyse pancréatique en milieux neutre et alcalin; l'action des sels biliaires sur cette protéolyse en milieux neutre et alcalin; enfin l'action de la bile et des sels biliaires en présence d'acides libres ou combinés sur la même transformation digestive.

Il résulte des résultats consignés dans ce mémoire que la bile ou ses constituants ne favorisent pas l'action du suc pancréatique sur les substances protéiques. ARTHUS.

Sur les matières protéiques du pois; Thomas B. OSBORNE et George F. CAMPBELL (*Am. chem. Soc.*, t. 20, p. 348-362; 29.3.98). — Les auteurs ont repris l'étude des matières albuminoïdes du pois en procédant comme il a été décrit autrefois. On pulvérise le pois, on l'épuise immédiatement par une solution de chlorure de sodium à 10 0/0, on sature l'extrait clair de sulfate d'ammonium, et on dialyse le précipité. En répétant cette série d'opérations plusieurs fois de suite on finit par isoler une *globuline* soluble dans le chlorure de sodium à 10 0/0; cette solution se trouble vers 90° et se coagule entre 98-100°. Cette globuline peut être dédoublée en plusieurs fractions par des procédés qui sont décrits dans le mémoire original. — En résumé, les auteurs ont isolé dans le pois les matières protéiques suivantes :

La *légumine*, qui ne se coagule pas par la chaleur et qui possède la composition centésimale suivante : carbone, 51.74; hydrogène, 6.90; azote, 18.04; soufre, 0.42; oxygène, 22.90;

La *viciline*, moins soluble que la précédente dans les solutions

légumine à 40 0/0, et dont la composition est celle-ci : carbone, 52.36 ; hydrogène, 7.03 ; azote, 17.40 ; soufre, 0.18 ; oxygène, 23.03. — La viciline se coagule vers 95°-100° ;

La *léguméline*, qui se coagule partiellement par la dialyse. La composition moyenne est la suivante : carbone, 52.31 ; hydrogène, 6.99 ; azote, 16.29 ; soufre, 1.06 ; oxygène, 22.35 ;

Une *protoprotéose*, soluble dans les solutions salines, précipitable par l'acide acétique. Composition centésimale : carbone, 50.24 ; hydrogène, 6.76 ; azote, 17.35 ; soufre, 1.25 ; oxygène, 24.40 ;

Une *deutéroprotéose*, soluble dans les solutions salines, non précipitable par l'acide acétique ; la composition en est la suivante : carbone, 49.66 ; hydrogène, 6.78 ; azote, 16.57 ; soufre, 1.40 ; oxygène, 25.59.

P. FREUNDLER.

Sur les matières protéiques de la lentille ; Thomas B. OSBORNE et George F. CAMPBELL (*Am. chem. Soc.*, t. 20, p. 362-375 ; 29.3.98). — La farine de lentille fraîchement préparée a été traitée comme celle de pois (voy. le mémoire précédent) ; elle renferme les mêmes matières protéiques : légumine, viciline, léguméline et protéoses.

P. FREUNDLER.

Sur les matières protéiques de la fève ; Thomas B. OSBORNE et George F. CAMPBELL (*Am. chem. Soc.*, t. 20, p. 393-405 ; 29.3.98). — L'étude de la farine de fève conduit au même résultat. On y trouve également de la légumine, de la viciline, de la léguméline et des protéoses. Les proportions sont seules un peu différentes.

P. FREUNDLER.

Sur les matières protéiques de la vesce ; Thomas B. OSBORNE et George F. CAMPBELL (*Am. chem. Soc.*, t. 20, p. 406-410 ; 29.3.98). — La farine de vesce ne renferme, en fait de matières protéiques, que de la légumine et de la léguméline, ainsi qu'une très faible portion de protéose.

P. FREUNDLER.

Sur les matières protéiques du pois, de la lentille, de la fève et de la vesce ; Thomas B. OSBORNE et George F. CAMPBELL (*Am. chem. Soc.*, t. 20, p. 410-419 ; 29.3.98). — Les auteurs ont repris l'étude des propriétés caractéristiques des matières protéiques que l'on rencontre dans le pois, la lentille, la fève et la vesce.

La *légumine* se rencontre à raison de 10 0/0 dans le pois, de 13 0/0 dans la lentille et de 17 0/0 dans la fève. — Elle est so-

luble dans les solutions salines à chaud et se précipite soit par dilution, soit par dialyse, soit par refroidissement, soit encore par addition de sulfate de sodium à 34°. La légumine pure est insoluble dans l'eau pure; elle est soluble dans les alcalis dilués, insoluble dans l'acide acétique et l'acide chlorhydrique. Les solutions salines de légumine sont précipitées par le tannin et l'acide picrique, mais non par HgCl_2 . — La composition de cette protéine a été donnée dans l'un des mémoires précédents.

La *viciline* est caractérisée par sa faible teneur en soufre. Elle est plus soluble dans le chlorure de sodium dilué que dans la légumine. Ses solutions se coagulent complètement à 95°. Les autres propriétés sont celles de la légumine.

La *léguméline* se rencontre à raison de 20 0/0 dans le pois, de 1-1,5 0/0 dans la vesce, la lentille et la fève. — La léguméline se coagule à des températures variables qui dépendent surtout de la concentration et de la proportion de sels présents. Elle est soluble dans les alcalis, insoluble dans les acide acétique et chlorhydrique, ainsi que dans l'eau.

Les *protéoses* ne se trouvent guère à raison de plus de 0,5 0/0 dans les différentes légumineuses mentionnées ci-dessus. Elles sont précipitées par l'acide acétique, mais non par les sels tels que le sulfate d'ammonium, le sulfate de sodium, etc. Elle précipite, par contre, par le sulfate de cuivre.

P. FREUNDLER.

Sur les matières protéiques de la glycine hispida; Thomas B. OSBORNE et George F. CAMPBELL (*Am. chem. Soc.*, t. 20, p. 419-428; 29.3.98). — Les auteurs ont étudié les matières protéiques contenues dans la *glycine hispida* (*soy bean*). Ils en ont retiré principalement une globuline particulière à laquelle ils ont donné le nom de *glycinine* et qui possède la composition suivante: carbone, 52,42; hydrogène, 6,93; azote, 17,53; soufre, 0,79; oxygène, 22,63. — Cette glycinine possède toutes les propriétés de la légumine, mais elle en diffère par la composition centésimale.

P. FREUNDLER.

Cristallisation des substances albuminoïdes d'origine animale; Gowland HOPKINS et PINKUS (*Journal of Physiology*, t. 23, p. 130). — On sait qu'Hofmeister a indiqué un procédé permettant d'obtenir des cristaux d'ovalbumine. Les blancs d'œufs frais sont mélangés d'un égal vol. d'une sol. saturée de sulfate d'ammoniaque et le précipité des globulines et des mucoides est séparé par filtration. Le filtrat abandonné à l'évaporation abandonne une partie

de l'ovalbumine qu'il contient sous forme de globules. En redissolvant ces globules et traitant la solution par le sulfate d'ammoniaque et répétant ces manipulations 3 à 4 fois, on obtient finalement un précipité d'ovalbumine sous forme de fines aiguilles cristallines. Ce procédé est long et délicat.

Les auteurs de cette note ont remarqué que sous l'influence du sulfate d'ammoniaque ajouté aux blancs d'œufs, il se dégage de l'ammoniaque en quantité parfois suffisante pour être perçue à l'odorat, en quantité toujours suffisante pour rendre la liqueur alcaline au tournesol. Si on neutralise cette ammoniaque par l'acide acétique, et mieux encore si on ajoute de l'acide acétique en quantité suffisante pour provoquer dans le mélange de blancs d'œufs et de sulfate d'ammoniaque une trace de précipité, la cristallisation de l'ovalbumine se fait beaucoup plus vite (24 heures suffisent largement), le rendement est beaucoup plus considérable, et il n'est point besoin d'évaporer; — le léger précipité fourni par l'action de l'acide acétique prend lui-même la forme cristalline.

A 200 cc. de blancs d'œufs de poules on ajoute par petites portions et en agitant vigoureusement à chaque nouvelle addition, un égal volume d'une solution saturée de sulfate d'ammoniaque; on abandonne le mélange pendant quelques heures au repos, puis on filtre. Le filtrat clair est additionné de nouveau de sulfate d'ammoniaque en solution saturée jusqu'à apparition d'une trace de précipité permanent, puis d'eau distillée, goutte à goutte jusqu'à disparition de ce précipité. A cette liqueur on ajoute goutte à goutte de l'acide acétique à 10 0/0 jusqu'à apparition d'une trace de précipité constant (quelquefois on ajoute 3 ou 4 gouttes de plus); on ferme le vase qui contient la liqueur et on abandonne 24 heures. On trouve alors un grand nombre d'aiguilles cristallines très fines mais très nettes, ne contenant jamais trace de précipité amorphe, même quand on avait ajouté un petit excès d'acide acétique. On obtient ainsi sous forme cristalline 40 0/0 de l'albumine en expérience.

En redissolvant ces cristaux dans l'eau et les traitant comme l'albumine primitive, on obtient en 3 à 4 heures une recristallisation.

On a pu de même obtenir des cristaux de sérum-albumine du sang de cheval par le même procédé, quoique moins rapidement; ce n'est qu'au bout de quelques jours, quelquefois même qu'au bout d'une semaine que les cristaux commencent à apparaître.

ARTHES.

Sur l'iodospongine, l'albuminoïde iodé de l'éponge ordinaire; E. HARNACK (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 412). — L'auteur s'est efforcé d'isoler cette substance dans l'espoir de la substituer en clinique au tissu thyroïdien et à l'iodothyline de Baumann, tous deux très coûteux. — Le dosage de l'iode dans l'éponge doit être fait d'après Carius et l'iode doit être pesé à l'état de PdI^2 . On en trouve ainsi de 1,5 à 1,6 0/0 de la substance sèche.

Pour isoler l'albuminoïde iodé, on fait digérer les éponges pendant huit jours, à froid, avec SO^4H^2 à 38 0/0 ($D = 1,29$). La masse pulvérulente non dissoute, séparée par filtration, est dissoute de NaOH ét. et la solution est filtrée dans SO^4H^2 étendu. Le ppté floconneux est redissous dans NaOH et reppté par SO^4H^2 . On redissout dans AzH^3 , on ppte par saturation avec du sulfate d'ammoniaque et on dialyse jusqu'à départ du sulfate. La masse restante est de couleur claire à l'état frais, mais brunit fortement par dessiccation. Elle est insol. dans l'eau, pas totalement insol. dans l'alcool. Calcinée, elle répand l'odeur caract. des alb. et bouillie dans les alcalis elle dégage une odeur anormale. La réaction de Millon est incertaine, celle du biuret, celle de Molisch avec l'naphtol et celle d'Adamkiewicz sont négatives, mais le corps noircit à chaud les sol. alc. de PbO . Le corps contient 8,2 0/0 d'iode, fortement combiné, et que l'ébullition et même la fusion avec les alcalis ne séparent pas à l'état minéral. Par SO^4H^2 à l'ébullition, il se dégage IH . L'analyse a donné en moyenne : C, 45,01; H, 5,95; Az, 9,62; S, 6,29, I, 8,20 0/0. Comme cette forte teneur en S peut tenir à l'action de SO^4H^2 , l'auteur a préparé, en remplaçant SO^4H^2 par HCl , un autre produit ne contenant plus que 4,7 0/0 de S, soit donc $1/3$ en moins. En supposant donc que SO^4H^2 a introduit dans la molécule un groupement SO^3H , l'auteur donne finalement à son *iodospongine* la formule $\text{C}^{56}\text{H}^{87}\text{IAz}^{10}\text{S}^2\text{O}^{20}$. L'éponge elle-même renferme : C, 48,15; H, 6,30; Az, 14,79; S, 0,73; I, 1,5 0/0.

Le rapport de I à S est donc également 1 : 2. On en peut conclure que l'iode est fixé dans la substance primitive par le groupement sulfuré de la molécule; c'est ce groupement que les acides minéraux séparent à l'état d'iodospongine et qui constitue le $1/6$ environ de la molécule de l'albuminoïde primitif. — Comme les éponges vieilles contiennent plus d'iode que les jeunes, on peut admettre que l'iode, lentement soustrait à l'eau de mer, peut s'accumuler en quantités croissantes dans les tissus de l'éponge.

L'iodospongine administrée à des chiens après extirpation de la

Thyroïde a atténué très nettement les accidents de la cachexie strumiprive.

E. LAMBLING.

Sur les graisses iodées et sur leurs destinées dans l'organisme, avec quelques recherches sur les destinées des iodures alcalins dans les tissus de l'organisme ; H. WINTERNITZ (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 425). — L'addition d'iode par les corps gras est un phénomène que l'on met à profit depuis longtemps dans l'analyse des graisses (méthode de Hübl). L'auteur opère de la manière suivante : la graisse à ioder (saindoux, huile de sésame, beurre de cacao, etc.) est traitée par la quantité calculée de ICl avec un grand vol. d'alcool à 40-50°. On agite fortement jusqu'à ce que tout l'iode et le chlore soient absorbés. On sépare l'alcool à l'aide d'un entonnoir à robinet en se servant au besoin d'un mélange réfrigérant et on chasse l'alcool dans le vide à 40° (on obtient ainsi en réalité des produits d'addition iodés et chlorés). Les produits ainsi obtenus ne se distinguent en rien, extérieurement, des graisses primitives. Ils sont très stables : chauffés au bain-marie ou même à 110° pendant plusieurs heures, ils n'abandonnent pas d'iode.

Expériences sur les poules. — Une poule reçoit dans l'espace de 5 jours 94^{gr},8 de graisse de porc iodée (avec 8 gr. d'iode) dont la moitié environ est absorbée. Comme les excréments contenaient d'autre part 1^{gr},8 d'iode, il y avait eu fixation de 2^{gr},2 d'iode sous la forme de graisse iodée ; mais dans les dépôts adipeux de l'organisme on ne trouva que 0,2 d'iode. Un chien, qui avait ingéré 100 gr. de chair musculaire de cette poule, élimina pendant les deux jours suivants, par l'urine, 0^{gr},4 d'iode, correspondant à 5 gr. de graisse iodée. Dans un deuxième essai avec une graisse à 11 0/0 d'iode, la résorption fut beaucoup moins bonne.

Expériences sur les chiens. — Un chien de 7 kgr. reçoit en 11 jours 4 kgr. de viande de cheval avec 476 gr. de graisse de porc à 5,56 0/0 d'iode, soit donc 2^{gr},4 d'iode par jour, ou plus de 0,35 d'iode pour 1 kgr. Le chien mourut au 11^e jour sans causes appréciables. L'analyse montra que l'organisme avait retenu environ 10 gr. d'iode. La bile et le cerveau contenaient aussi de l'iode. — Un engraissement par la graisse iodée ne put pas être obtenu parce que chaque fixation de corps gras iodé paraît provoquer une fonte correspondante de graisse corporelle. Un tel engraissement ne fut possible qu'avec une graisse beaucoup plus pauvre en iode (0,22 0/0). Ces graisses perdent un peu d'iode dans le sang, au sein des liquides alcalins, mais le suc gastrique artificiel et l'extrait de

pancréas, en sol. légèrement acide, n'en séparent point d'iode. L'élimination de l'iode fixé se continue par les urines longtemps après qu'on a cessé l'ingestion de graisse iodée, et cette élimination commence d'autre part déjà 10-20 minutes après l'ingestion de la graisse. — Chez une chèvre qui avait reçu de la graisse iodée, on a retrouvé dans le lait beaucoup plus d'iode qu'après administration de IK.

On admet aujourd'hui qu'après ingestion de IK, il y a toujours, en quelque point de l'organisme, mise en liberté d'iode. Après ingestion de IK, l'auteur n'a pas trouvé d'iode dans les dépôts adipeux, mais le lait, la moelle des os longs et l'extrait éthéré des poils contenaient des traces d'iode. — L'auteur expose, en outre, quels sont les problèmes physiologiques qui peuvent être abordés par l'emploi des graisses iodées.

E. LAMBLING.

Sur la chimie de l'iode dans le corps thyroïde; R. TANBACH (*Zeit. f. Biol.*, t. 36, p. 549). — Les combinaisons albuminoïdes iodées qui existent dans le corps thyroïde du porc peuvent en être presque complètement extraites par l'eau.

L'iode total contenu dans cet organe se répartit de la façon suivante : 96 0/0 existent à l'état de combinaisons albuminoïdo-iodées précipitables par les réactifs précipitants des substances albuminoïdes, tels que l'alcool, les acides etc., — 4 0/0 restent dans le filtrat.

La thyroïdine n'existe point à l'état de liberté dans le corps thyroïde.

Si l'on soumet les combinaisons albuminoïdes iodées du corps thyroïde à l'action du suc gastrique artificiel ou à l'action du pancréas, il ne se produit pas de thyroïdine; les substances iodées se transforment en nouvelles substances iodées dans lesquelles l'iode est retenu à l'état de combinaison stable, comme cela existe dans la substance mère.

La thyroïdine ne se forme qu'à la suite de la destruction de la molécule albuminoïde; et même alors tout l'iode ne se retrouve pas dans la thyroïdine produite.

L'iode n'existe pas dans un seul et même état dans les corps albuminoïdes iodés, car les traitements appropriés ne le font passer qu'en partie à l'état de thyroïdine; une autre partie de l'iode existe alors à l'état de corps peptoniques pauvres en iode, qui ne donnent pas de thyroïdine soit sous l'influence de l'acide sulfurique à 10 0/0, soit sous l'influence de la lessive de soude à 5 0/0.

ARTHUS.

Contribution à l'étude de la substance dite gomme animale; A. FOLIN (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 23, p. 347). — L'auteur a préparé, sous la direction de Hammarsten et d'après les indications de Landwehr (*Zeit. phys. Ch.*, t. 8, p. 165), la gomme animale de la glande sous-maxillaire du bœuf. Presque partout, ses observations se sont trouvées en contradiction avec les données de Landwehr.

Même résultat en partant de la mucine pure de la glande sous-maxillaire. Jamais on n'a obtenu de corps hydrocarboné, exempt d'azote, mais des substances contenant de 10 à 12 0/0 d'azote et que l'auteur considère comme étant des mucinalbumoses.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de l'Euglena sanguinea; F. KUTSCHER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 24, p. 360). — Les flagellées, que l'on voit au microscope fortement colorées en rouge brun, sont isolées par sédimentation et extraites par l'alcool absolu bouillant. Par concentration, la matière colorante se dépose en cristaux rouge grenat, fusibles à 103-105°. L'acide sulfurique à 50 0/0 les colore en bleu, l'acide nitrique à 50 0/0 en vert; les alcalis ne la modifient pas. Ce pigment est identique à celui qu'ont décrit von Wittich (*Virchow's Arch.*, t. 27, p. 537) et Butschli. — Les flagellées épuisées par l'alcool sont entièrement décolorées et apparaissent comme bourrées de granulations arrondies que l'auteur caractérise comme paramylon.

E. LAMBLING.

Sur les acides liquides de la graisse de phoque; E. LIOUBARSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 45, 1898, fasc. 1). — La graisse de phoque de la mer Caspienne, fournie par la maison Lousnetsoffrères, à Astrakhan, est un liquide rougeâtre possédant une odeur désagréable d'huile de poisson. En vase ouvert, elle s'oxyde, se recouvre de pellicules et acquiert une odeur repoussante. Saponifiée par une sol. alc. de KOH, puis traitée par SO_4H_2 , elle a fourni un mélange d'acides qui ne se solidifie pas à la température ordinaire. Le sel de Pb de cet acide est en partie soluble dans l'éther; la portion insoluble est le sel de l'ac. palmitique. Cet acide forme 17 0/0 du mélange acide; il y a 83 0/0 d'acides liquides. Ces derniers sont formés d'ac. oléique $\text{C}^{18}\text{H}^{34}\text{O}_2$ et d'ac. hypogéique $\text{C}^{16}\text{H}^{30}\text{O}_2$; oxydés par le permanganate, ils ont fourni un mélange des acides dioxystéarique et dioxypalmitique. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient un mélange et proportion moléculaire des acides dioxystéarique et dioxypalmitique qui a un point de fusion constant; dans les eaux mères, il n'y a plus

que l'ac. dioxypalmitique; d'où il résulte que la graisse de phoque contient plus d'ac. hypogéique que d'ac. oléique. A. CORVIST.

Etudes sur la physiologie de la nutrition du nourrisson; A. JAHANNESSEN et E. WANG (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 24, p. 182). — Les auteurs ont déterminé chez un certain nombre d'enfants âgés de 3 mois environ le nombre et le volume des tétées, la composition du lait au moment de chaque tétée; ils déduisent de là les apports en graisse, albumine et sucre pour 24 heures, ainsi que l'apport calorifique de chaque aliment simple et l'apport total de calories. Les résultats obtenus sont réunis en de nombreux tableaux qui ne se prêtent pas à un extrait (Cf. C. Vallée, *Thèse de Pharmacie*, Lille, 1897). E. LAMBLING.

Fer dans le méconium; A. GUILLEMONAT (*C. R. Soc. de biol.*, 1898, p. 350). — M. Guillemonat a cherché et trouvé le fer dans le méconium de 6 fœtus humains et de 2 fœtus de brebis. Le dosage fait par la méthode colorimétrique de Lapique a donné les résultats suivants :

	Méconium.	Fer.
Fœtus de 4 mois.....	1,70 ^{gr}	traces
— de 5 mois.....	5,0	traces
— de 5 mois.....	11,0	0 ^{mgr} 28
— à terme.....	30,0	0,65
— à terme.....	37,0	0,37
— à terme.....	24,0	0,48

L'intérêt de ces très petites quantités de fer excrétées par l'intestin pendant la vie embryonnaire, c'est qu'elles ne peuvent représenter qu'un produit de désintégration physiologique.

AARTHUS.

Sur l'analyse quantitative du sang; E. ABDERHALDEN (*Zeit. physiol. Ch.*, t. 23, p. 52). — L'auteur a fait une analyse complète du sang de bœuf et du sang de cheval, d'après les indications de Hoppe - Seyler et de Bunge. Les résultats se rapprochent beaucoup de ceux que Bunge a obtenus en 1876 pour ces deux espèces animales. Elles confirment aussi cette constatation intéressante faite par Bunge, à savoir que pour le sang de cheval, on peut, à l'aide de la teneur en soude, calculer la proportion du sérum et des globules dans le sang total (Bunge, *Zeit. phys. Ch.*, t. 12, p. 200). E. LAMBLING.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur les vitesses de saponification relatives des éthers des homologues supérieurs de l'acide oxalique; Edv. HJELT (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1844-1847; 25.7.98). — L'auteur a déterminé les vitesses de saponification des éthers des homologues à chaîne longue de l'acide oxalique. Il a constaté que cette vitesse diminue régulièrement à mesure que les carboxyles sont plus éloignés les uns des autres, tandis que au contraire le degré de dissociation du deuxième atome d'hydrogène s'accroît peu à peu. Les résultats numériques se trouvent en détail dans le mémoire original.

P. FREUNDLER.

Sur les racémiques; F. W. KUSTER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1847-1853; 25.7.98). — L'auteur cherche à prouver que, contrairement à l'opinion de Landolt, les racémiques sont stables non seulement à l'état cristallisé, mais encore en solution. Ainsi le valérate d'Ag racémique se dissout à raison de 1.182 0/0 dans l'eau, tandis que le sel gauche ne se dissout qu'à raison de 0.684 0/0. Tous calculs faits, la solution renferme au moins 22 0/0 du sel racémique non dédoublé. — On peut arriver à des conclusions analogues en ce qui concerne les racémiques liquides, par exemple la conine qui à la température ordinaire renferme au moins 30 0 0 de racémique vrai et au plus 70 0/0 de mélange. Ce résultat découle directement des rapports de solubilité; mais il est confirmé également par le fait que lorsqu'on mélange des poids égaux de conines droite et gauche, on constate un échauffement assez notable qui se poursuit pendant un temps plus ou moins long. Ce fait indiquerait d'après l'auteur qu'il s'effectue une combinaison dans l'intérieur de la masse liquide.

P. FREUNDLER.

Poids atomique ou attraction atomique; L. DULK (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1865-1876; 25.7.98). — L'auteur adopte la théorie des tourbillons de Thomson et admet que les atomes sont constitués par des systèmes de molécules d'éther qui vibrent autour de positions moyennes. Se basant sur cette loi, que le mouvement des molécules d'éther se transmet avec une intensité qui est environ inversement proportionnelle au carré de la distance, l'auteur calcule l'action de

ces tourbillons les uns sur les autres, et il en déduit la valeur des attractions atomiques qui coïncide avec celles des poids atomiques. — Le mémoire original renferme un grand nombre d'applications de cette théorie, ainsi que des graphiques permettant de résoudre géométriquement le problème.

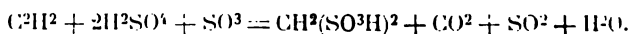
P. FREUNDLER.

Une base possible de généralisation des changements intramoléculaires dans les composés organiques; Arthur LAPWORTH (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 445; 6.98). — Article de théorie impossible à résumer.

A. HÉBERT.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la formation de l'acide méthanedisulfonique dans l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'acétylène; W. MUTHMANN (*D. ch. G.*, t. 34, p. 1880-1884; 25.7.98). — L'acide méthanedisulfonique $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ peut être obtenu facilement en faisant passer un courant lent d'acétylène dans de l'acide sulfurique fumant refroidi qui renferme 80 0/0 d'anhydride. On verse ensuite dans de l'eau glacée, on sature par BaCO_3 , on filtre et on évapore. Le sel de Ba se dépose par refroidissement sous forme de paillettes renfermant $2\text{H}_2\text{O}$. — L'acide libre est en aiguilles déliquescentes. Le sel d'AzH⁺ est anhydre; prismes clinorhombiques très solubles; le sel de K est isomorphe du précédent. — La méthode indiquée ci-dessus fournit 50 gr. de sel de Ba à partir de 100 gr. d'acide. La réaction est la suivante :

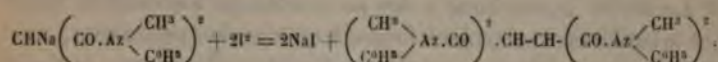


Le mémoire original renferme une étude cristallographique complète des sels de baryum, de potassium et d'ammonium de l'acide méthanedisulfonique.

P. FREUNDLER.

Sur la méthylanilide de l'acide malonique; D. VORLAENDER et P. HERRMANN (*D. ch. G.*, t. 34, p. 1826-1829; 25.7.98). — Pour préparer la malonylméthylaniline $\text{CH}_3(\text{CO})_2\text{AzHCH}_3$, on chauffe à 200-240°, au bain d'huile, pendant six heures, un mélange de malonamide (30 gr.) et de méthylaniline (150 gr.). On entraîne ensuite l'excès de base par un courant de vapeur, et on fait cris-

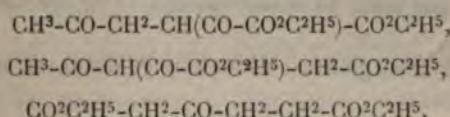
talliser le résidu dans l'éther. Rendement 50 gr. La malonylméthylaniline cristallise en prismes tabulaires f. à 109°, solubles dans l'alcool et H²O bouillante, insolubles dans HCl. Le sodium réagit sur une solution benzénique sèche de ce corps en donnant naissance à un *dérivé sodé* soluble dans le benzène. Si l'on traite cette solution par la quantité calculée d'iode, on obtient la *méthylanilide de l'acide éthanetétracarbonique*



Prismes blancs solubles dans l'alcool, le benzène et le chloroforme, f. à 231°. — Dans cette dernière réaction, il se précipite également une certaine quantité d'un corps résineux qui cristallise dans l'alcool en paillettes nacrées f. à 164° avec décomposition, solubles dans les dissolvants organiques sauf dans l'éther. Ce composé répond sensiblement à la formule $\text{CHI}(\text{CO} \cdot \text{Az}(\text{CH}^3) \cdot \text{C}^6\text{H}^5)^2$. — Le dérivé sodé de la méthylanilide malonique s'unit à l'éther cinnamique lorsqu'on chauffe des quantités équimoléculaires de ces deux corps avec de l'alcool, au bain-marie, en donnant naissance à de l'acide β -phénylglutarique. L'éther *méthylque* de ce dernier cristallise dans l'alcool en prismes ou en aiguilles f. à 87°.

P. FREUNDLER.

La constitution de l'éther oxalolévulique (éther dicétopimélique) ; Wilhelm WISLICENUS, Karl GOLDSTEIN et Max MUNSCHER (D. ch. G., t. 31, p. 622; 25.4.98). — La formule de l'éther oxalolévulique n'était pas encore précisée; elle pouvait être l'une des suivantes :



suivant que le reste éthyloxalyle $\text{CO} \cdot \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ se serait fixé sur les groupes méthyléniques ou sur le groupe méthyle. Les recherches de Claisen et Erhardt relatives à la condensation de l'éther acétique avec les cétones permettaient de prévoir que c'était sur le groupe méthyle que la substitution avait dû se produire et que, par conséquent, l'éther oxalolévulique avait la constitution représentée par la dernière formule à chaîne linéaire, c'est-à-dire que c'était un éther dicétopimélique. Les auteurs ont confirmé

cette manière de voir en se fondant sur plusieurs ordres de faits expérimentaux :

1° Dédoublément sous l'influence de la chaleur avec départ d'oxyde de carbone ; dans le cas actuel, la réaction n'a pas le caractère régulier qu'offrent les dérivés maloniques ; d'autre part, le produit de la décomposition n'est certainement pas l'éther acétylsuccinique

2° Le dérivé pyrazolique a des propriétés qui s'accordent également mieux avec la dernière formule qu'avec les premières ;

3° Enfin, par réduction au moyen d'acide iodhydrique, de l'acide oxalolévulique, on arrive à l'acide pimélique normal. L. SIMON.

Etude de l'acide dioxytartrique (2^e partie). Sels de cet acide ; J. Henry Horstmann FENTON (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 472 ; 6.98). — L'auteur poursuivant l'étude de l'acide dioxytartrique (*Bull. Soc. chim.*, 1898, p. 289) a préparé et étudié les sels de potassium, sodium, ammonium, lithium, rubidium et césium de cet acide.

Ils se décomposent par la chaleur en CO_2 , H_2O et carbonates.

Les solubilités relatives à 0° de ces différents sels sont représentées par les nombres suivants :

Li.	Na.	K.	Rb.	Cs.
2	1	66	166	576

Sauf pour le lithium, les solubilités croissent donc avec le poids moléculaire. Il est probable qu'elles pourront être utilisées pour la séparation des métaux alcalins.

Les solutions des dioxytartrates alcalins normaux ne sont neutres qu'à 0° et immédiatement après leur préparation ; elles deviennent bientôt acides par suite de la décomposition de ces sels en CO_2 et tartronates.

Elles possèdent un pouvoir réducteur puissant sur la plupart des sels métalliques.

Le sel de baryum a bien la formule $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_8\text{Ba}$ et non $\text{Ba}_2(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_7)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, que lui attribuait Barth. Ce sel est difficilement obtenu à l'état sec. A. VALEUR.

Constantes d'affinité des acides dioxymaléique, dioxyfumérique, dioxytartrique et tartronique ; Sidney SKINNER (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 483 ; 6.98). — L'auteur a déterminé ces constantes en mesurant les résistances électriques des solutions de ces différents acides.

La constante d'affinité $K = 100 k$ k étant donné par la formule $k = \frac{m^2}{(1-m)v}$, dans laquelle m = le nombre de molécules ionisées, v = le volume en litres qui contient 1 gramme-molécule.

Les constantes trouvées figurent dans le tableau suivant :

Acide malonique	0,158
— tartronique.....	0,5
Acide succinique.....	0,00665
— malique.....	0,0395
— tartrique (droit et gauche).....	0,097
— dioxytartrique.....	1,24
Acide fumarique.....	0,093
— maléique.....	1,17
Acide dioxymalique.....	7,2
— dioxymaléique.....	7,2

Ces nombres montrent :

- 1° Que la constante croît avec le nombre d'hydroxyles ;
- 2° Qu'elle a une plus grande valeur pour les premiers termes des acides bibasiques ;
- 3° Qu'elle est plus grande pour les acides saturés que pour les non saturés correspondants.

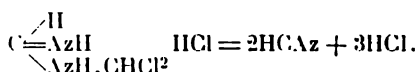
A. VALEUR.

Sur les dérivés nitrosés de la série grasse (nitriles nitroso-isobutyrique et nitro-isobutyrique ; O. PILOTY (D. ch. G., t. 31, p. 1878-1880 ; 25.7.98). — MM. von Miller et Plöchl ont montré que l'acide cyanhydrique se fixait sur l'acétoxime en donnant naissance au nitrile de l'acide amidoxyl-isobutyrique $(CH_3)_2.C \begin{smallmatrix} \text{AzH.OH} \\ \text{CAz} \end{smallmatrix}$ (*ibid.*, t. 25, p. 2070 ; t. 26, p. 1552). — En traitant ce nitrile par un oxydant, en solution aqueuse, à froid, on le transforme dans le dérivé nitrosé correspondant $(CH_3)_2.C \begin{smallmatrix} \text{AzO} \\ \text{CAz} \end{smallmatrix}$; masse cristalline blanche f. à 53° en un liquide bleu foncé, soluble dans l'alcool, insoluble dans H_2O . Ce dérivé nitrosé se décompose violemment vers 80°. — Si l'on prolonge l'action de l'agent d'oxydation jusqu'à décoloration complète, on obtient le dérivé nitré $(CH_3)_2.C \begin{smallmatrix} \text{AzO}^2 \\ \text{CAz} \end{smallmatrix}$; prismes blancs, f. à 35°, solubles dans les dissolvants organiques sauf dans la ligroïne, peu solubles dans l'eau. Le nitrile distille à 97° sous 45 mm. HCl le saponifie en donnant naissance à un corps bien cristallisé qui répond à la formule $C^4H^6Az^2O^2$, et qui fond vers 110-112° en se décomposant.

P. FREUNDLER.

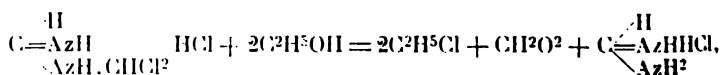
Sur la constitution du sesquichlorhydrate de l'acide cyanhydrique et sur son emploi en synthèse; L. GATTERMANN et K. SCHNITZSPAHN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1770; 11.7.98). — En poursuivant leurs recherches sur l'emploi de l'acide cyanhydrique pour les synthèses d'aldéhydes, les auteurs ont porté leur attention sur un composé décrit par Claisen et Matthews, le *sesquichlorhydrate d'acide cyanhydrique* ($2\text{HCAz} + 3\text{HCl}$) qu'on obtient quantitativement en faisant passer HCl dans un mélange d'acide cyanhydrique et d'éther acétique. Ce composé n'étant pas vénéneux pouvait présenter un grand intérêt pratique. En essayant leur procédé de synthèse avec le benzène, les auteurs constatèrent une violente réaction avec dégagement d' HCl et, en faisant bouillir le produit avec de la potasse alcoolique, ils obtinrent, comme produit final, un composé non volatil avec la vapeur d'eau, constitué par une forte base qui n'est autre que la *benzhydrylamine* $\begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix} > \text{CH} \cdot \text{AzH}^2$.

Comme les deux groupes phényles de ces composés sont entrés dans la synthèse Friedel-Craft à la place de deux atomes de chlore, il s'ensuit que dans le sesquichlorhydrate il doit y avoir un résidu de la combinaison $\text{CHCl}^2 \cdot \text{AzH}^2$, c'est-à-dire de chlorure de formamide. En rapprochant ce fait de l'observation faite par Claisen et Matthews, d'après laquelle ce corps est décomposé par l'alcool pour donner, en même temps que du chlorure d'éthyle et de l'acide formique, de la *formamidine*, on peut en déduire que le sesquichlorhydrate de l'acide cyanhydrique doit avoir la constitution :

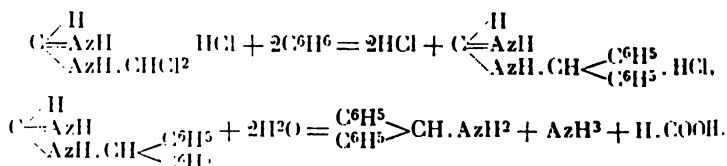


C'est donc une *dichlorméthyllormamidine*. Cette manière de voir explique toutes les réactions de ce composé :

Sa décomposition avec l'alcool :



Son action sur le benzène en présence d' AlCl_3^3 :



Nous renvoyons le lecteur au mémoire original pour le détail des expériences qui ont amené les auteurs à la constatation de ces faits intéressants.

Ajoutons cependant qu'après avoir fait réagir le sesquichlorhydrate sur le benzène et le toluène, ils l'ont aussi fait réagir sur la diméthylaniline, ce qui les a conduits à une nouvelle synthèse de la leucobase du violet cristallisé.

F. REVERDIN.

Sur l'hexa-éthylbenzène; P. JANNASCH et A. BARTELS (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1716; 11.7.98). — Les auteurs ont décrit précédemment (*Chemiker Zeitung*, t. 22, p. 105, 1898) une méthode qui leur a permis de préparer une grande quantité d'hexa-éthylbenzène $C_{18}H_{30}$ avec un rendement de plus de 50 0/0 de la théorie. Cet hydrocarbure cristallise dans l'alcool en grosses aiguilles, F. 126°, Eb. 298-299°. — Lorsqu'on le réduit en poudre avec un peu d'iode et qu'on y ajoute un excès de brome, on obtient après 12 heures une huile incolore qui cristallise dans l'alcool en feuillets brillants, F. 112°,5, Eb. 325-330°, constitués très probablement par le *p*-dibromotétra-éthylbenzène. Les auteurs ont aussi préparé un dinitrotétra-éthylbenzène F. 144° en introduisant l'hexa-éthylbenzène dans un mélange refroidi avec de l'eau de $H_2SO_4 + HAzO_3$ fumant et un autre dérivé nitré F. 111° en nitrant à chaud l'hydrocarbure. — Le premier leur a fourni par réduction le *p*-diaminotétra-éthylbenzène F. 92°. Cette base donne par oxydation au moyen de $FeCl_3$ un composé à odeur quinonique, F. 56°. Dans la préparation de l'hexa-éthylbenzène il se forme comme produits secondaires des composés huileux possédant les points d'ébullition des tétra-éthyle et penta-éthylbenzènes et qui fournissent également des dérivés bromés et nitrés bien cristallisés. La détermination du poids moléculaire de l'hydrocarbure a fourni les résultats suivants : trouvé : 218 et 251 — calculé pour $C_{18}H_{30}$: 246.

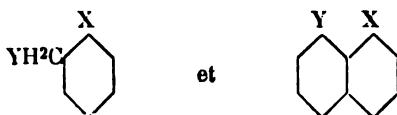
Les auteurs se proposent d'étendre leur nouvelle méthode d'éthylation à d'autres hydrocarbures, aux phénols, à l'aniline, etc., et d'employer à la place de l'éther éthylique ses homologues.

F. REVERDIN.

Sur les acides oxysulfoniques et sur les sultones; W. MARCKWALD et H. H. FRAHNE (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1851; 25.7.98). — List et Stein ont obtenu dernièrement par réduction du chlorure

stable de l'acide benzènesulfonique le composé $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ > \text{O} \\ \text{SO}_2 \end{matrix}$; ils l'ont

aussi préparé par réduction du produit chloré $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CHCl \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} >O \\ SO^2 \end{matrix}$ qui prend naissance par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide o.-benzaldéhyde-sulfonique. Les auteurs l'ont aussi obtenu de la même manière et ils proposent de lui donner le nom de *tolylsultone*. Ils ont aussi étudié depuis longtemps un composé isomère qu'ils appelleront la *benzylsultone* et qui constitue un anhydride interne de l'acide oxybenzylsulfonique. L'analogie qui existe entre les propriétés chimiques des dérivés benzyliques ortho substitués et des dérivés correspondants « peri » du naphthalène



a fait supposer aux auteurs que l'acide o.-diazobenzylsulfonique devrait, par analogie avec l'acide péri diazonaphtalène-sulfonique, donner la benzylsultone $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^2 \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} >O \\ SO^2 \end{matrix}$.

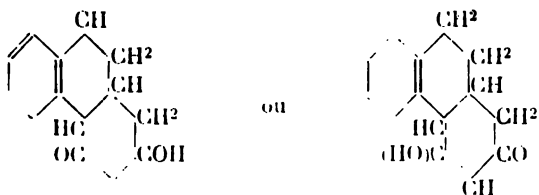
L'expérience a confirmé cette manière de voir.

Les auteurs sont partis du chlorure d'o.-nitrobenzyle qu'ils ont transformé par l'action du sulfite de sodium en acide o.-nitrobenzylsulfonique; celui-ci leur a fourni par réduction au moyen du fer et de l'acide acétique l'acide amidé correspondant qui par diazotation a donné l'acide diazobenzylsulfonique, lequel n'a pas été isolé mais a été transformé directement par ébullition de la solution acide en *benzylsultone*, F. 96°. Chauffée avec une solution d'hydrate de baryte en excès, cette benzylsultone donne l'acide o.-oxybenzylsulfonique. Les auteurs décrivent aussi la *brombenzylsultone* ainsi que la *nitrobenzylsultone* et ses dérivés. Ils se sont encore occupés de l'acide γ -oxypropane-sulfonique (acide 1-propanol-3-sulfonique) $CH^2(OH)CH^2 \cdot CH^2 \cdot SO^2H$ qui leur paraissait intéressant en ce sens qu'il doit avoir de la tendance à donner une sultone; ils n'ont pas réussi jusqu'à présent à obtenir une sultone au moyen de cet acide, mais ils poursuivront leurs recherches sur ce sujet.

F. REVERDIN.

Synthèse du phénanthrène et des dérivés hydrogénés du phénanthrène au moyen de l'acide α -naphthoïque; Paul RABÉ (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1896; 25.7.98). — Les travaux de divers savants ont montré que de même que l'éther acétacétique l'éther

monique est susceptible de s'additionner à des éthers d'acides α non saturés, à des cétones ou à des éthers cétoniques. Cette propriété n'a été jusqu'à présent utilisée que pour des composés renfermant la double liaison dans une chaîne de carbone ouverte; l'auteur l'a étendue aux combinaisons alicycliques renfermant une double liaison dans la chaîne de carbone fermée. Il communique d'abord les recherches qu'il a faites sur l'action de l'éther acétacétique sur l'éther de l'acide Δ' -dihydro- α -naphtoïque. Lorsqu'on fait bouillir une solution alcoolique d'une mol. d'éther acétacétique-sodium et d'une mol. de l'éther de l'acide Δ' -dihydro- α -naphtoïque, l'éther acétacétique s'additionne dans la première phase de la réaction à la liaison double du second éther pour donner un éther cétonique. Mais sous l'influence condensante de l'éthylate de sodium il y a fermeture du noyau et formation de l'éther de l'acide 1.3-dicéto-octohydrophénanthrène-carbonique, ce qui est conforme aux observations de Knævenagel et Vorlaender. Cet éther fournit facilement par élimination du groupe carboxy-éthylique le 1.3-dicéto-octohydrophénanthrène. Celui-ci est doué des propriétés caractéristiques de la dihydrorésorcine préparée par Merling et Vorlaender; c'est un acide fort, monobasique, qu'il faut peut-être considérer comme une oxycétone non saturée de la formule

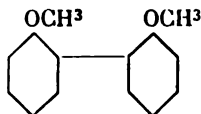


Cette combinaison fournit facilement par distillation avec la poudre de zinc le phénanthrène qui prend donc naissance au moyen du naphthalène par une série de réactions donnant lieu aux produits intermédiaires suivants :

Naphtalène; acide α -naphtalène-sulfonique; α -naphtonitrile; acide α -naphtoïque; acide Δ' -dihydro- α -naphtoïque; 1.3-dicéto-octohydrophénanthrène; phénanthrène. Le lecteur trouvera dans la partie expérimentale le détail de ces diverses opérations. F. BEVERDIN.

Préparation du diméthoxydiphényle; P. JANNASCH et E. KÖLITZ (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1745; 11.7.98). — On obtient le diméthoxydiphényle en ajoutant à une solution de 25 gr. d'o-iodanisole dans 50 à 60 cc. de xylène, 3 gr. de sodium en fil et abandon-

nant ce mélange à la température ordinaire pendant 12 heures; on chauffe pendant 7 à 8 heures au bain d'huile à 180-200°; on sépare le xylène par distillation; la portion qui distille à une haute température, jusqu'à 320°, constitue le diméthoxydiphényle qui, après purification, cristallise dans l'alcool en prismes blancs, F. 155°, Eb. 299°, 5-301°.



F. REVERDIN.

Synthèse des oxyaldéhydes aromatiques; L. GATTERMANN et W. BERCHELMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1765; 11.7.98). — L'un des auteurs a communiqué précédemment (*Bull.*, t. 20, p. 595) qu'il avait obtenu par l'action de l'acide cyanhydrique et d'HCl sur les éthers du phénol, en présence d'AlCl³, les aldéhydes correspondantes; les auteurs du présent mémoire ont étudié depuis cette réaction avec les phénols eux-mêmes, et ils ont trouvé que dans bien des cas elle s'accomplissait presque quantitativement. Comme exemple, nous indiquerons la préparation de la *p*-oxybenzaldéhyde. On ajoute peu à peu 30 gr. de chlorure d'aluminium en poudre fine à un mélange refroidi avec de la glace et du sel, de 20 gr. de phénol, 20 gr. d'acide cyanhydrique anhydre et 30 gr. de benzène; il se forme d'abord du phénolate d'aluminium et il y a dégagement d'HCl. On chauffe ensuite le mélange à 40°, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, en y faisant passer un courant pas trop rapide d'HCl sec. Au bout de 4 heures, on laisse refroidir et on coule avec précaution sur de la glace additionnée d'une petite quantité d'HCl. On distille à la vapeur d'eau le benzène et la plus grande partie du phénol non attaqué. Le résidu de la distillation est saturé de sel marin et extrait à l'éther; après avoir distillé l'éther, on reprend le résidu avec une solution de bisulfite de soude, puis on met l'aldéhyde en liberté au moyen de H²SO⁴ étendu et on l'extrait à l'éther. Après une seule cristallisation dans l'eau, elle fond d'une manière constante à 116° et constitue la *p*-oxybenzaldéhyde. On n'obtient dans ce cas que 30 0/0 du rendement théorique. Les auteurs ont préparé de la même manière l'aldéhyde de l'*o*-crésol avec un rendement de 35 à 40 0/0 de la théorie, celle de *m*-crésol (45 à 50 0/0), celle du thymol (rendement presque quantitatif), la *m*-méthoxy-*p*-oxybenzaldéhyde (80 0/0), la 1.4-oxynaphtaldéhyde (90 0/0), l'aldéhyde résoreylique (rendement presque quantitatif), l'aldéhyde

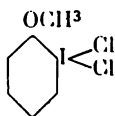
acrylique (rendement quantitatif), l'aldéhyde de pyrogallol (en collaboration avec M. Köbner). Les auteurs font ressortir les avantages de leur méthode de préparation des aldéhydes aromatiques sur celle de Tiemann et Reimer.

F. REVERDIN.

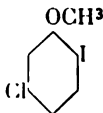
Sur les anisols et phénétols alkylés (note préliminaire); P. JANNASCH et W. HINRICHSEN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1824; 25.7.98). — Les auteurs ont préparé l'*o*.-éthylphénétol $C^6H^4.(C^2H^5)OC^2H^5$ (1.2) en faisant réagir d'après la méthode de Fittig l'iodure d'éthyle en présence de sodium sur le monoiodophénétol à la température de 120-140° pendant 4 à 5 heures. On emploie comme dissolvant le benzène, on décante de l'iodure de sodium foriné et du sodium en excès, puis on distille. En fractionnant les parties passant au-dessus de 125° on obtient finalement un liquide bouillant de 189-192°, fortement réfringent, doué d'une odeur éthérée et rappelant en même temps le phénol. L'*o*.-éthylphénétol fournit par nitration et par bromuration un mélange de dérivés liquides et cristallisés que les auteurs se réservent d'étudier.

F. REVERDIN.

Migration du chlore de la chaîne latérale dans le noyau lors de la décomposition des iodochlorures aromatiques (note préliminaire); P. JANNASCH et W. HINTERSKIRCH (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1710; 11.7.98). — I. DÉRIVÉS DE L'ANISIDINE. — Les auteurs ont préparé l'iodochlorure d'anisol correspondant à la formule



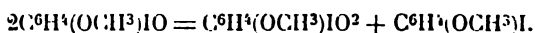
en faisant passer jusqu'à refus du chlore dans une solution refroidie d'*o*.-iodanisole dans 5 fois son volume de chloroforme. En faisant sécher ce composé sous l'exsiccateur ils ont observé qu'il se décomposait de lui-même en dégageant HCl et ils ont obtenu finalement sous la forme de gros cristaux incolores, F. 48°, le composé



Lorsqu'on introduit directement dans une solution d'iodure de potassium l'iodochlorure ci-dessus, on remarque un dégagement immédiat d'HCl et au bout de quelques jours on peut isoler du pro-

duit de la réaction, en même temps que de l'iodanisol, le chloriodanisol ci-dessus. Ce dernier a été utilisé pour être transformé en son iodochlorure, produit cristallisé, de couleur jaune intense, qui est beaucoup plus stable que l'iodochlorure primitif.

Lorsqu'on fait réagir la soude sur l'iodochlorure d'anisol les deux atomes de chlore sont remplacés par un atome d'oxygène et l'on obtient l'*iodoso-anisol*. Il se forme en même temps dans cette réaction l'*iodure d'iodonium* qui se présente sous la forme d'une huile jaune, épaisse. L'*iodoso-anisol* est facilement réduit en iodanisol lorsqu'on l'ajoute à une solution d'iodure de potassium légèrement acidulée par H_2SO_4 étendu. Les auteurs ont enfin préparé l'*iodo-anisol* qui se forme en vertu de l'équation suivante :



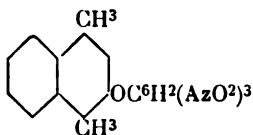
Dans ce but on introduit l'*iodoso-anisol* dans un ballon avec la quantité d'eau voulue pour faire une pâte liquide; puis on y fait passer de la vapeur d'eau aussi longtemps qu'il distille de l'iodanisol; on évapore la solution au B.-M. jusqu'à ce qu'elle laisse déposer par le refroidissement des aiguilles blanches et fines d'iodo-anisol.

II. DÉRIVÉS DE LA PHÉNÉTIDINE; P. JANNASCH et M. NAPHTALI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1714). — Les auteurs ont observé avec l'iodochlorure d'o-iodophénétol les mêmes phénomènes qu'avec le dérivé de l'anisol.

F. REVERDIN.

Sur le diméthyl- β -naphtol; E. WEDEKIND (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1675; 11.7.98). — Le diméthylnaphtol est connu depuis les travaux des savants italiens Cannizaro, Carnelutti, Andreocci et autres qui l'ont obtenu en partant de la santonine; il a été peu étudié, ce qui a engagé l'auteur, qui avait à sa disposition de la santonine des fabriques Ivanoff et Savinkoff, à le soumettre à une étude plus approfondie. Il l'a préparé au moyen de la santonine par la méthode due à Cannizaro et Carnelutti, c'est-à-dire en la transposant en desmotroposantonine qui fournit par réduction l'acide desmotroposantonieux, lequel donne, par fusion avec la potasse caustique, le diméthylnaphtol potassé. Comparé au β -naphtol le diméthylnaphtol montre une grande inertie de réaction; il ne se combine pas aux dérivés diazoïques, ce qui est une nouvelle preuve en faveur de la règle adoptée que le groupe azoïque entre en position ortho dans les dérivés du β -naphtol; il ne se condense pas non plus avec la nitrosodiméthylaniline et ne donne pas de dérivé nitrosé; il ne réagit pas avec l'ammoniaque. Pour mieux caractériser le dimé-

β-naphtol, lequel cristallise en aiguilles, F. 135-136°, l'auteur a préparé d'après la méthode de Schotten-Baumann le *dérivé benzoylé* qui crist. dans l'alcool en longues aig. incolores, F. 124-125°. Il a encore obtenu, en faisant réagir le chlorure de picryle en solution dans le toluène sur le diméthylnaphtolate de sodium, l'*éther trinitrophénylique du diméthyl-β-naphtol*

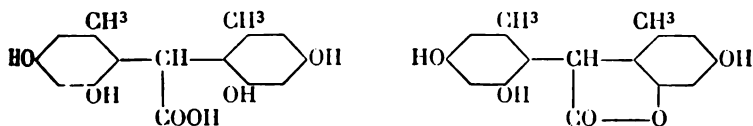


lequel crist. dans l'alcool en aiguilles fines et jaunes, F. 189-190°.

F. REVERDIN.

Condensation de l'hydrate de chloral avec l'orcine; John Théodore HEWITT et Frank DIXON (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 397; 6.98). — Hewitt et Pope ont étudié déjà la condensation de l'hydrate de chloral avec la résorcine (*Bull. Soc. chim.*, t. 16, p. 1810). En chauffant à 100° l'hydrate de chloral et l'orcine en solution aqueuse en présence de bisulfate de potassium, les auteurs ont obtenu un acide $C^{16}H^{16}O^6$ commençant à fondre à 252°. Cet acide, maintenu à 150° pendant 1 heure 1/4, se transforme en lactone $C^{16}H^{14}O^5$, fusible à 263° (corr.). Cette lactone contient trois hydroxyles, car elle fournit un *dérivé triacétylé*, F. 189° (corr.), et un *dérivé tribenzoylé* commençant à se décomposer à 200°. Ce dernier dérivé se transforme facilement en *dérivé dibenzoylé de l'acide* $C^{16}H^{16}O^6$ quand on le laisse en sol. hydroalcoolique.

Les auteurs représentent l'acide et sa lactone par les formules de constitution suivantes :



A. VALEUR.

Sulfonation de la benzophénone et du diphenylméthane; Arthur LAPWORTH (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 402; 6.98). — Quand on fait agir les agents de substitution sur les dérivés benzéniques qui renferment un groupement CO directement attaché au noyau, on obtient des dérivés méta. La benzophénone paraît faire exception à cette règle, car Staedel (1878, *Ann.*, t. 194, p. 314) a dé-

montré que l'acide α -disulfonique, le seul préparé par substitution directe au moyen de la benzophénone, donne uniquement de l'acide méta-oxybenzoïque par fusion avec la potasse. L'auteur a repris cette question ; il a fondu avec la potasse, à la température la plus basse possible, le produit brut de la sulfonation de la benzophénone et a obtenu uniquement de l'acide p.-oxybenzoïque.

Il a préparé au cours de ce travail les composés suivants :

Chlorure de l'acide benzophénonedisulfonique $C^{13}H^8O(SO^2Cl)^2$ (3.3' ou 3.4'), obtenu par l'action de PCl^5 sur le sel de potassium du dérivé disulfoné correspondant. Il est sol. dans le chloroforme, l'acide acétique chaud ou le benzène, insol. dans CS^2 , F. 137-138°. Il perd SO^2 à 170-180° en charbonnant.

L'*amide correspondant* $C^{13}H^8O(SO^2AzH^2)^2$ est sol. dans l'alcool et l'acétone, peu sol. dans l'eau chaude, le benzène et le chloroforme, F. 157°.

La *benzophénonedisulfanilide* $C^{13}H^8O(SO^2AzHC^6H^5)^2$ est insol. dans l'eau chaude, le benzène, le chloroforme, mais sol. dans l'éther acétique, l'acétone et l'alcool chaud, F. 177-178°. La *benzophénonedisulfopipéridide* $C^{13}H^8O(SO^2AzC^5H^{10})^2$ fond à 168°.

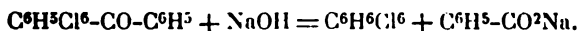
L'auteur a obtenu, en traitant le *diphénylméthane* par l'acide chlorosulfonique, la *diphénylméthane orthosulfone* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH^3 \\ SO^2 \end{smallmatrix} C^6H^4$ crist. en aig. brillantes, F. 169-170°, sol. dans le chloroforme et l'acide acétique. Il décrit également le *chlorure de l'acide diphénylméthane 4.4'-disulfonique* $C^{13}H^{10}.SO^2Cl)^2$ crist. dans $CHCl^3$ en prismes F. 124°, l'anilide (F. 178°) et la *pipéridide* (F. 171-172°) correspondantes. Il n'a pas pu, par oxydation, passer de ces composés aux dérivés analogues de la benzophénone.

A. VALEUR.

Quelques dérivés de la benzophénone; Francis Edward MATTHEWS (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 426 ; 6.98). — L'auteur a obtenu un *hexachlorure de benzophénone* $C^6H^5Cl^6-CO-C^6H^5$ en faisant réagir le chlore sur une sol. chloroformique humide de benzophénone à la lumière solaire. Malgré de nombreux fractionnements dans l'acide acétique et le xylène, il n'a pu isoler qu'une seule modification. Les essais tentés en vue d'obtenir un dodécachlorure sont également restés infructueux. L'hexachlorure de benzophénone fond à 215° ; il est faiblement soluble dans la plupart des solv. org. Il est réduit par la poudre de zinc en régénérant la benzophénone ; chauffé au-dessus de son point de fusion, il donne de l'acide chlorhydrique, du chlorure de benzoyle, de la trichloroben-

phénone $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^3\text{-CO-C}^6\text{H}^5$ et une huile de composition indéterminée.

L'action de la soude alcoolique le décompose en donnant de la trichlorobenzophénone $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^3\text{-CO-C}^6\text{H}^5$, du trichlorobenzène 1.2.4 et de l'acide benzoïque. Cette dernière action peut être représentée par l'équation :



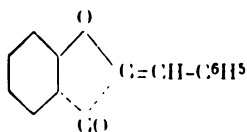
Le trichlorobenzène résulte de l'action ultérieure de la soude sur l'hexachlorure de benzène. Cette réaction montre, en outre, que tous les atomes de Cl sont fixés sur le même noyau. — L'hexachlorure de benzophénone fournit un *dérivé mononitré* $\text{C}^6\text{H}^5\text{Cl}^6\text{-CO-C}^6\text{H}^4\text{AzO}^2$ qui cristallise en aig. jaunes dans l'acide acétique ou l'acétone et fond à 159°.

Ce dérivé nitré, traité par la soude alcoolique, fournit le 1.2.4-trichlorobenzène, F. 58°, la *trichloronitrobenzophénone* $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^3\text{-CO-C}^6\text{H}^4\text{AzO}^2$ (F. 143°) qui cristallise dans l'acétone et se dissout dans le plupart des solv. org., et aussi l'acide métanitrobenzoïque.

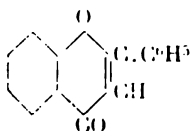
L'hexachlorure de benzophénone, par l'action de l'acide sulfurique fumant, fournit un *dérivé sulfoné* amorphe, mais dont le *sel de baryum* cristallise avec $7\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$.

A. VALEUR.

Synthèse de la flavone ; W. FEUERSTEIN et St. v. KOSTA-NECKI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1757; 11.7.98). — L'un des auteurs et Emilewicz (*Bull.*, t. 20, p. 520) ont obtenu précédemment des flavones en traitant par la potasse alcoolique les dérivés acétylés des dibromures des cétones non saturées et ortho-hydroxylées dans le résidu cétonique. Ils avaient jusqu'ici préparé des dérivés de la flavone, mais ils se sont proposés d'obtenir de cette manière, au moyen du dibromure de 2'-acétoxybenzalacétophénone, la flavone elle-même. En faisant réagir la potasse alcoolique sur ce composé, on pouvait supposer qu'il se formerait la benzalcumaranone qui est déjà connue :



ou la *flavone* :



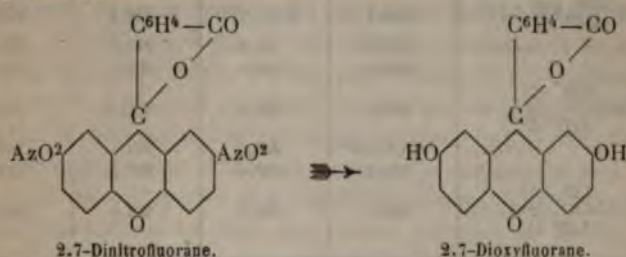
En réalité, c'est cette dernière qui prend naissance. Elle cristallise dans la ligroïne en aiguilles, F. 97°; elle est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans tous les véhicules organiques; l'acide sulfurique concentré la dissout en jaune avec une faible fluorescence bleue. D'après les observations faites par l'un des auteurs sur la décomposition des dérivés de la flavone sous l'influence de la potasse en fusion, décomposition qui se passe de telle manière que le noyau pyronique est scindé avec addition d'une molécule d'eau à la place où est fixé l'atome d'oxygène lié à la manière d'un éther, on devait s'attendre à retrouver dans les produits de décomposition de la flavone elle-même de l'o.-benzoylacétophénol, puis de l'o.-oxyacétophénone et de l'acide benzoïque ainsi que de l'acide salicylique et de l'acétophénone provenant d'une décomposition ultérieure des premiers produits. Les auteurs ont constaté dans les produits de la décomposition alcaline la présence de ces quatre derniers composés, ce qui prouve que l'o.-benzoylacétophénol dont ils proviennent s'y trouvait aussi. L'action d'une solution d'alcoolate de sodium sur la flavone a donné lieu à une scission nette en o.-oxyacétophénone et acide benzoïque, scission qui était aussi prévue par les expériences antérieures.

F. REVERDIN.

Sur la fluorescence de l'acide anthranilique; Br. PAWLEWSKI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1693; 11.7.98). — La fluorescence de l'acide anthranilique en solution aqueuse est connue, elle est indiquée comme étant d'un « bleu faible »; dans d'autres véhicules, comme l'a observé l'auteur, cette fluorescence est très forte; tel est le cas des solutions dans l'alcool, les acides gras, les cétones, les éthers; dans l'éther, le benzène, le chloroforme, le brombenzène, etc., elle est violette, tandis que dans une solution aqueuse de formaldéhyde elle est bleu très foncé et les solutions fluorescentes conservent leur fluorescence, après avoir été exposées pendant des semaines à la lumière solaire. La plus belle fluorescence a été observée avec les solutions de l'acide anthranilique dans l'ornanthol, l'acide oléique et la glycérine. Dans d'autres véhicules tels que dans le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone, le chlorure de picryle, l'acide formique, l'aniline, l'essence de moutarde phénolique, l'acide anthranilique se dissout sans fluorescence. Dans tous les cas où cette fluorescence existe elle peut être annihilée en ajoutant à la solution de la lessive de soude ou de potasse.

F. REVERDIN.

Recherches dans le groupe des phtaléines ; R. MEYER et L. FRIEDLAND (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1739; 11.7.98). — A l'occasion de recherches antérieures sur la fluorescéine, l'un des auteurs avait observé qu'un composé obtenu en nitrant le fluorane se dissolvait dans les alcalis en jaune rouge; la coloration provoquée par l'action des alcalis sur les corps nitrés a déjà fait le sujet de nombreuses observations. En examinant de plus près la réaction ci-dessus, les auteurs ont trouvé qu'il se formait dans la nitration du fluorane des dérivés dinitré, trinitré et pentanitré et que les deux derniers présentaient spécialement la réaction colorée en question. Le *dinitrofluorane* a pu être transformé par réduction en *diamidofluorane* qui, par diazotation et élimination des groupes « amido », régénère le fluorane, ou par diazotation et ébullition, en solution acidulée, fournit le *2.7-dioxyfluorane* ou *hydroquinone-phtaléine* :



Le *2.7-dinitrofluorane* obtenu en nitrant le fluorane à la température ordinaire, puis au B.-M. avec HAzO_3 de $D=1,5$ crist. en aiguilles épaisses, F. 251-264°. Il se dissout dans H^2SO_4 conc. en jaune et sans fluorescence. Le *2.7-diamidofluorane* est en prismes brillants ou en feuillets, F. 280-282°; il se dissout dans l'acide acétique cristallisable, à chaud, en violet, en passant au rose, par le refroidissement; H^2SO_4 conc. le dissout en jaune et la solution devient rouge cerise à chaud et fluorescente à froid; le chlorhydrate est très soluble dans l'eau. La base ci-dessus fournit des sels doubles avec le chlorure de mercure, le chlorure de platine, le chlorure d'or, etc. Le *2.7-dioxyfluorane* est en cristaux prismatiques, F. 225-227°; il est identique à la phtaléine de l'hydroquinone. Le *trinitrofluorane* $\text{C}^{20}\text{H}^9\text{O}^3(\text{AzO}^2)^3$ obtenu en dissolvant le fluorane dans H^2SO_4 conc. et introduisant peu à peu cette solution dans un mélange de H^2SO_4 conc. et de HAzO_3 de $D=1,5$ maintenu à 0°, cristallise en aiguilles, F. 250°; il se dissout dans H^2SO_4 conc. en jaune et sans fluorescence. *Pentanitrofluorane* $\text{C}^{25}\text{H}^7\text{O}^3(\text{AzO}^2)^5$. La nitration a été opérée avec les mêmes propor-

tions que ci-dessus, mais on a chauffé au B.-M. Ce dérivé crist. en feuillets ou en aiguilles qui ne sont pas encore fondues à 335°; l'acide sulfurique conc. le dissout lentement, sans fluorescence.

F. REVERDIN.

Points de fusion et d'ébullition des chlorhydrates d'aniline de toluidine et de xylidine; F. ULLMANN (*D. ch. G.*, t. 31 p. 1698; 11.7.98). — L'auteur a déterminé les constantes suivantes pour quelques chlorhydrates d'amines primaires aromatiques :

	Éb. de la base libre à 728 mm.	F. du chlorhydrate.	Éb. des chlorhydrates	
			à 728 mm.	à 760 mm.
$C^6H^5 \cdot AzH^2$	182° 0	198° 0	243° 0	245° 0
$o-C^6H^4 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ AzH^2 & (2) \end{cases}$	199,4	214,5-215°	240,2	242,2
$m-$ —	202,5	222,0	247,8	249,8
$p-$ —	200,0	243,0	255,5	257,5
$o-C^6H^4 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ CH^3 & (2) \\ AzH^2 & (3) \end{cases}$	222,5	254,0	256,0	258,0
$m-$ —	215,8-216°	235,0	253,1	255,1
$p-$ —	217,1	228,0	225,4	217,4
$o-o-C^6H^4 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ CH^3 & (2) \\ AzH^2 & (3) \end{cases}$	224,0	256,0	264,0	266,0

Ces constantes peuvent servir à reconnaître la pureté des bases on sait, par ex., qu'il est assez difficile de reconnaître un peu de p.-toluidine mélangée à l'o.-toluidine, or on peut par la distillation du chlorhydrate déceler la présence de 2 0/0 de p.-toluidine.

98 0/0 o.-toluidine + 2 0/0 para distille à 242° 2-243° 1

96 — 4 — 242,2-243,8

90 — 10 — 242,2-246,5

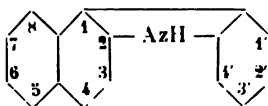
Ces chlorhydrates ont été préparés en dissolvant la base dans tétrachlorure de carbone et faisant passer un courant d'HCl gazeux

F. REVERDIN.

Sur quelques dérivés de la fluorénone; F. ULLMANN et E. MALLET (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1694; 11.7.98). — Les auteurs ont préparé la 3-méthylfluorénone en faisant réagir sur l'o.-aminophényl-p.-tolylcétone en solution sulfurique, le nitrite de sodium puis en chauffant la solution diazoïque ainsi obtenue. La méthylfluorénone extraite à l'éther puis cristallisée dans l'alcool étendu est en feuillets jaunes, F. 66.5. — En condensant le chlorure de

acide nitrochlorbenzoïque $\text{CO}^2\text{H}(1)\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}$ $\begin{smallmatrix} \text{Cl} & (2) \\ \text{AzO}^2 & (5) \end{smallmatrix}$ avec du ben-
ène en présence de AlCl^3 on obtient la **nitrochlorbenzophénone**
ui, chauffée sous pression avec AzH^3 , se convertit en **nitro-amino-**
enzophénone; cette dernière fournit par diazotation et décompo-
sition du dérivé diazoïque, presque quantitativement la **2-nitrofluo-**
ronone. La **nitrochlorbenzophénone** est en aiguilles blanches, F.
6°, facilement solubles dans la plupart des véhicules; la **nitro-ami-**
nobenzophénone fond à 161°,5, elle se dissout facilement dans
l'alcool et dans l'acide acétique cristallisable. Quant à la **2-nitro-**
lorénone elle est identique à celle qui a été préparée par Schultz
n nitrant la fluorénone et qui fond à 218°,5. Comme produit secon-
laire il se forme de la **nitro-oxybenzophénone** qui cristallise dans
l'alcool en cristaux blancs, F. 124-124°,5. F. REVERDIN.

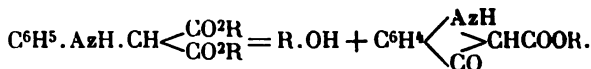
Synthèses dans le groupe du carbazol; F. ULLMANN (*J. ch.*
G., t. 31, p. 1697; 11.7.98). — La synthèse du carbazol au moyen
du phénylazimidobenzène décrite par Graebe et Ullmann paraît
reposer sur une réaction générale; les auteurs ont opéré avec toute
une série de dérivés azimidiques qui leur ont fourni par distilla-
tion avec dégagement d'azote, les carbazols correspondants. C'est
ainsi qu'ils ont obtenu le **3.7-diméthylcarbazol** (224°) en partant
du p.-tolylazimido-p.-toluène; une petite quantité de **2-chlorcar-**
bazol (244°) en partant du phénylazimido-p.-chlorbenzène; le
3-amidocarbazol (235-240°) au moyen de l'aminophénylazimido-
benzène; le **carbazol** (238°) en distillant avec de la chaux l'acide
phénylazimidobenzoïque, le **3-méthylcarbazol** (207°) au moyen de
l'acide p.-tolylazimidobenzoïque; le **1.2-naphtocarbazol** (134°,5) en
partant du phénylazimidonaphtalène et le **1.2-naphto-2'-méthyl-**
carbazol (181°) au moyen du p.-tolylazimidonaphtalène (145°) qui
n'était pas connu jusqu'ici. Pour ce qui concerne la nomenclature
de ces naphtocarbazols, l'auteur adopte la proposition de Graebe
qui s'explique par le schéma suivant :



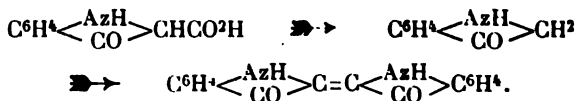
F. REVERDIN.

Nouvelle synthèse générale des matières colorantes de l'in-
digo; Rubin BLANK (*J. ch. G.*, t. 31, p. 1812; 11.7.98). — Après
avoir rappelé les différentes synthèses de l'indigo, l'auteur explique
qu'il a été amené par quelques observations expérimentales à
essayer pour la formation du noyau indoxylrique l'emploi de l'acide

anilidomalonique $C^6H^5.AzH.CH(COOH)^2$. Cet acide étant lui-même très peu stable et ses sels difficilement fusibles, il s'est adressé à ses éthers et il a constaté que ceux-ci fournissaient en les chauffant, sans aucun agent de condensation, le noyau indoxylrique avec élimination d'alcool



La réaction commence déjà à 200°; les dérivés correspondants des anilines substituées et des amines aromatiques réagissent de même. L'éther de l'acide indoxylrique peut être facilement transformé en indigo; l'acide indoxylrique obtenu par saponification de l'éther s'oxyde d'une manière nette en indigo par l'action de l'air ou des oxydants sur sa solution alcaline, il y a probablement d'abord élimination d'acide carbonique de l'acide indoxylrique qui passe à l'état d'indoxyle pour être oxydé ensuite en indigo



Les divers éthers indoxylriques préparés par l'auteur sont aussi faciles à transformer en matières colorantes de l'indigo. On trouvera dans la partie expérimentale de ce mémoire les détails sur la préparation de l'éther anilidomalonique, des éthers p-toluidomalonique et β-naphtylamidomalonique ainsi que des indigos correspondants et des acides indoxylriques intermédiaires.

Le travail qui sert de base à cette publication a été fait en 1895-1896.

F. REVERDIN.

Dérivés chlorés de la pyridine (1^{re} partie); **William James SELL** et **Frederick William DOOTSON** (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 432; 6.98). — Les auteurs ont fait réagir le PCl^5 sur la pyridine. L'opération a été faite en tubes scellés à 210-220°, pendant 15 à 20 heures; le produit de la réaction, versé dans l'eau froide, a été soumis ensuite à l'entraînement par la vapeur d'eau. Celle-ci entraîne une huile brunâtre qui, séparée de l'eau surnageante, laisse déposer de la pentachloropyridine que l'on enlève. L'huile débarrassée de ce composé a été soumise à une série de traitements qui ont permis de séparer les corps suivants :

Dichloropyridine (F. 87-88°), très sol. dans l'éther le benzène, le chloroforme et l'alcool chaud, insoluble dans l'alcool froid.

Trichloropyridine (F. 49-50°), identique au composé obtenu par

König et Geigy par l'action de PCl_5 sur le sel de baryum de l'acide pyridinosulfonique.

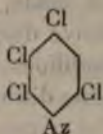
Trichloropyridine (F. 71-72°), sol. dans la plupart des solv. org., cristallise dans l'eau bouillante en aig. soyeuses. Ce comp. se combine à HgCl_2 en donnant une combinaison $(\text{C}_5\text{H}_3\text{Cl}_3\text{Az})_2\text{HgCl}_2$ crist., f. à 168-170°, sol. dans l'alcool chaud et dans l'éther. Il s'unit également au chlorure de cadmium et au chlorure de platine.

Trichloropyridine (F. 67-68°), cristallise dans l'alcool chaud, ne se combine pas aux chlorures de mercure, cadmium, platine.

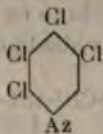
Tétrachloropyridine (F. 90-91°), tout à fait insoluble dans l'eau. Ce dérivé est identique à celui que les auteurs ont obtenu en partant de l'acide citrazinique (*Bull. Soc. chim.*, 1898, t. 20, p. 44) et possède, par conséquent, une formule symétrique.

Tétrachloropyridine (F. 21-22°), sol. dans les solv. org. usuels, insol. dans l'eau, se combine au chlorure mercurique, mais non aux chlorures de cadmium et de platine.

Tétrachloropyridine (F. 74-75°), cristallise dans l'alcool à 50° en plaques rectangulaires, ne se combine pas aux chlorures métalliques. Les auteurs considèrent comme probables les formules de constitution suivantes :



pour le comp. fusible à 74-75°, et



pour le corps fus. à 21-22°.

Pentachloropyridine. — Ce comp. est de beaucoup le plus abondant; il est notablement moins facilement entraîné par la vapeur d'eau que les dérivés cités plus haut. Il cristallise dans l'alcool bouillant en cubes F. 123-125°, moins sol. dans les solv. org. que les autres chloropyridines. Cette pentachloropyridine est identique en tout point à celle obtenue en partant de l'acide citrazinique.

A. VALEUR.

Action du chlore sur la pyridine; William James SELL et Frederick William DOOTSON (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 442; 6.98). Keiser (*Am. chem. Journ.*, 1886, t. 8, p. 310) a obtenu, dans l'ac-

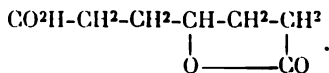
tion du chlore sur la pyridine, un composé f. à 71-72°, qu'il considère comme un chlorhydrate de dichloropyridine; les auteurs, frappés de l'analogie de propriétés qui existe entre ce corps et la trichloropyridine fusible à 71-72°, décrite dans l'extrait qui précède, ont repris le travail de Keiser. Ils ont fait agir le chlore sur la pyridine en faisant varier les températures depuis 0° jusqu'à la température d'ébullition de la pyridine. Ils démontrent que le soi-disant chlorhydrate de dichloropyridine est en réalité la trichloropyridine prévue et que le composé décrit par Keiser comme un produit d'addition C^6H^3AzCl , est, en réalité, du chlorhydrate de pyridine.

A. VALEUR.

Constitution des produits de décomposition de l'atropine et de la cocaïne; R. WILLSTÄTTER [*D. ch. G.*, t. 34, p. 1536-1553; 27.6.98]. — La tropine et l'ecgonine donnent (Merling et Liebermann) par oxydation chromique deux acides : les acides tropiniques $C^8H^{13}AzO^4$ qui ne diffèrent que par le pouvoir rotatoire. Celui qui dérive de la tropine est inactif et l'autre dextrogyre. Ces acides, par méthylation, conduisent à un seul dérivé $C^8H^6(CO^2H)^2$, l'acide pipéridène-dicarbonique, susceptible de fixer quatre atomes de brome. Cet acide, réduit par $HgNa$ dans un courant de CO^2 , donne un dérivé dihydrogéné, mais, en liqueur alcaline et dans certaines conditions, on obtient de l'acide piménolique normal. L'acide pipérylène dicarbonique doit donc répondre à la constitution

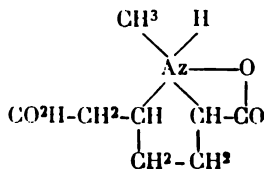


La double liaison $\Delta_{\alpha\beta}$ est réduite en liqueur neutre et la seconde est bien située en $\gamma\delta$, car la réduction au moyen de HI conduit à l'acide olidique

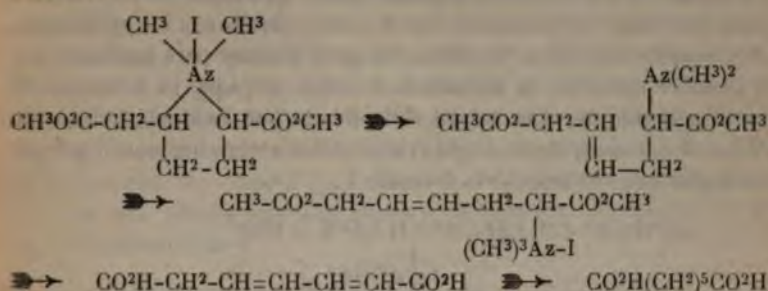


Elle est réduite elle-même en liqueur alcaline, ce milieu permettant la migration de la double liaison γ en $\delta\epsilon$.

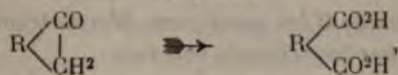
L'auteur est arrivé antérieurement à trois formules de constitution pour l'acide tropinique. De ces formules, la suivante est seule acceptable :



car elle rend seule compte de la formation d'acide pimélique normal. La succession des réactions est exprimée par les schémas suivants :

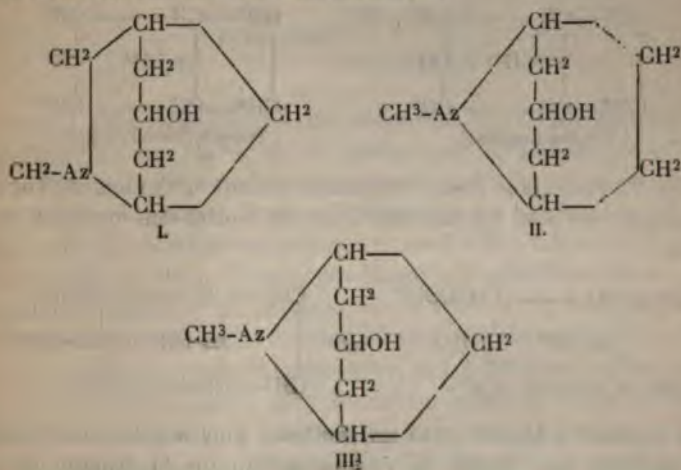


Comme d'autre part l'acide tropinique résulte de l'oxydation de la tropinone d'abord formée à partir de la tropine, et comme cet acide se produit également dans l'oxydation de la dihydroxytropidine, il en résulte que les deux carboxyles de l'acide pipérylène-dicarbonique sont formés aux dépens des deux atomes de carbone $-\text{CO}-\text{CH}^2-$ renfermés dans la tropinone

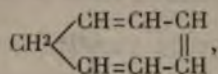


c'est-à-dire que la tropine et l'ecgonine renferment une chaîne à 7 atomes de carbone.

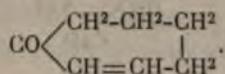
Dans un mémoire antérieur (*loc. cit.*) l'auteur était arrivé, d'après ses recherches sur la constitution de la tropinone, à attribuer à la tropine l'une des trois formules :



l'ecgonine. Ceux-ci sont obtenus en général par iodométhylation et, à ce point de vue, on peut distinguer deux sortes d'iodométhylates : 1° ceux qui ne donnent de produits de décomposition non azotés que lorsqu'ils sont à l'état d'iodures d'ammonium quaternaires (hydrotropidine, tropidine, tropine, éther hydroecgonidique); 2° ceux qui, par action des alcalis, se décomposent directement en diméthylamine et dérivés non azotés (tropinone, éthers ecgonique et anhydroecgonique). L'auteur suppose que, dans l'un et l'autre cas, on obtient toujours des dérivés non saturés renfermant une chaîne heptacarbonée cyclique. Le tropilidène serait un cycloheptatriène :

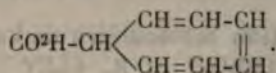


et le tropilène une cyclohepténone :



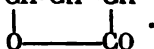
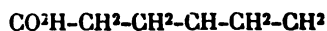
Le tropilène, en effet n'est pas une tétrahydrobenzaldéhyde, comme on le croyait, mais une cétone, oxydé, il ne fournit pas d'acide hydrobenzoïque et, par contre, il se combine à la benzaldéhyde et fournit un dérivé oxyméthylénique comme les cétones qui renferment le groupement $-\text{CH}^2-\text{CO}-$.

L'acide p.-méthylènehydrobenzoïque serait de même un acide cycloheptatriène-méthylolique :



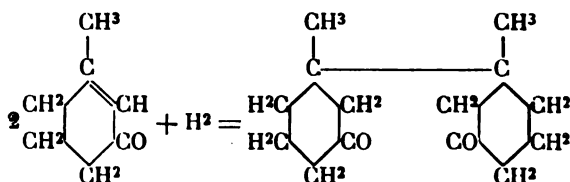
PARTIE EXPÉRIMENTALE. — La réduction de l'acide pipérylène-dicarbonique par HgNa ne se produit pas en liqueur alcoolique; en présence de H_2O et dans un courant de CO^2 , cet acide fixe H^2 à l'ébullition. L'acide heptènedioïque obtenu est facilement sol. dans H_2O ; il cristallise en prismes et fond à 91° . Cet acide fixe Br^2 en donnant un acide dibromopimélique qui cristallise dans l'acide formique concentré en prismes fus. à 130° . — Si l'on effectue la réduction au B.-M. et en liqueur alcaline, on obtient un deuxième acide dihydropipérylènedicarbonique, fus. à $120-121^\circ$ et fournissant un dibromure qui fond à 140° . En même temps se forme de l'acide pimélique normal fus. à $105-106^\circ$. — La réduction de l'acide pipérylènedicarbonique par HI distillé, à $170-180^\circ$ en tube scellé conduit

à un acide fusible à 82°,5, isomère des acides dihydropipérylène-dicarboniques, mais saturé : c'est l'acide lactonique



E.-E. BLAISE.

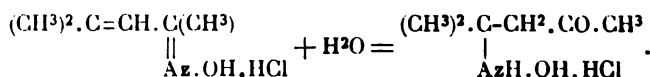
Sur la réduction de la méthylcyclohexénone; C. HARRIES et F. KAISER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1808-1807; 11.7.98). — La réduction de la méthylcyclohexénone par l'amalgame de Na ou d'Al en solution acide, fournit un corps répondant à la formule $\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{O}$, qui fond à 160-161°. La réaction serait la suivante :



Pratiquement, on opère de la façon suivante : 8 gr. de méthylhexénone sont dissous dans 100 cc. d'alcool absolu, puis refroidis dans de la glace et du sel. On ajoute alors peu à peu 135 gr. d'amalgame de Na à 2.50/0 et on maintient la liqueur faiblement acide par des additions d'acide acétique à 20 0/0. L'alcool ayant été chassé, on neutralise et on épuise le résidu par l'éther. — On obtient ainsi des aiguilles prismatiques insolubles dans l'eau. L'hydrazone correspondante fond à 210°.

P. FREUNDLER.

Sur une transposition moléculaire de l'oxime β de l'oxyde de mésityle; C. HARRIES et R. GLEY (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1808-1809; 11.7.98). — Lorsqu'on chauffe quelque temps à l'ébullition une solution aqueuse du chlorhydrate de l'oxime de l'oxyde de mésityle, celle-ci se transforme totalement en diacétone hydroxylamine :

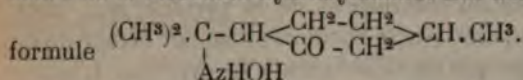


Les auteurs expliquent cette réaction en admettant un dédoublement préalable de l'oxime en chlorhydrate d'hydroxylamine et oxyde de mésityle. — En effet, on peut obtenir directement la diacétone hydroxylamine en chauffant au réfrigérant ascendant, pendant 1/2 heure, un mélange d'oxyde de mésityle (20 gr.), de chlorhy-

drate d'hydroxylamine (15 gr.) et d'eau (100 gr.). Rendement 67 0/0. Il se forme également une petite quantité de triméthylhydroisoxazol.

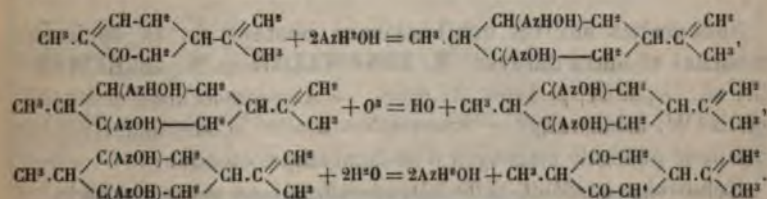
P. FREUNDLER.

Sur la pulégone hydroxylamine; C. HARRIES et Georg RÖDER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1809-1810; 11.7.98). — On connaît 3 oximes de la pulégone, dont l'une renfermerait 1 mol. d'eau. — Cette dernière possède des propriétés tout à fait semblables à celles de la diacétone hydroxylamine. Les auteurs lui attribuent la



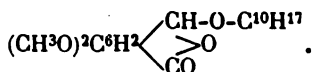
L'oxalate cristallise en prismes f. à 145°, solubles dans l'eau. — Les agents d'oxydation transforment la pulégone-hydroxylamine en un *dérivé nitrosé*, fusible à 35°; ce dernier fournit le *dérivé nitré correspondant* f. à 80°, lorsqu'on le traite par l'acide azotique. — L'acide iodhydrique réagit sur la pulégone-hydroxylamine en donnant naissance à l'amine correspondante. P. FREUNDLER.

Sur l'oxydation de l'oxy-aminocarvoxime; C. HARRIES (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1810-1812; 11.7.98). — L'oxy-aminocarvoxime s'obtient en faisant agir l'hydroxylamine libre (2 mol.) sur la carvone (1 mol.) en solution dans l'alcool méthylique. Au bout de huit jours on évapore l'alcool, on reprend le résidu par l'éther anhydre et on précipite la solution par l'acide oxalique. Rendement 90 0/0. — L'oxalate de l'oxy-aminocarvoxime fond à 125° en se décomposant. La base est incristallisable. — Elle réduit fortement la liqueur de Fehling à froid. Le *picrate* $C^{18}H^{18}Az^2O^2.C^8H^2(AzO^2)^3OH$ est bien cristallisé et fond à 151°. — L'oxydation de l'oxy-aminocarvoxime par HgO en solution aqueuse bouillante, donne naissance à un composé $C^{10}H^{16}Az^2O^2$; aiguilles blanches f. à 155°, très solubles dans l'alcool. H^2SO^4 dilué bouillant dédouble cette substance en hydroxylamine et en un nouveau corps fusible à 194°; ce dernier cristallise en prismes et répond à la formule $C^{10}H^{14}O^2$. — L'auteur représente ces réactions par les équations suivantes :



Dans l'oxydation de l'oxy-aminocarvoxime il se forme également un composé fusible à 194°, qui est peu soluble dans l'alcool et qui réduit fortement la liqueur de Fehling à chaud. P. FREUNDLER.

Sur quelques éthers et un pseudo-éther du rhodinol; Ernst ERDMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 356; 14.3.98). — L'auteur a préparé quelques éthers du rhodinol en traitant le chlorure de l'acide par le rhodinol en présence de pyridine; il se fait d'abord une combinaison cristallisée du chlorure et de la pyridine qui, ultérieurement, est décomposée par le rhodinol; il se fait l'éther de ce dernier en même temps que du chlorhydrate de pyridine. L'isovalérate, le palmitate, le benzoate de rhodinyle sont liquides. Avec l'acide opianique on obtient une combinaison cristallisée, facilement saponifiable, qui est un pseudo-éther de formule :



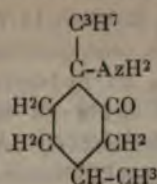
Le linalol se combine également avec l'acide opianique, mais le pseudo-éther est liquide. L. SIMON.

Sur la question du rhodinol; J. BERTRAM et E. GILDMESTER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 749; 25.4.98). — Le professeur Poleck ayant reproché aux auteurs de substituer le nom de *géraniol* à celui de *rhodinol* que Poleck et Eckart avaient attribué au constituant liquide de l'essence de roses, les auteurs justifient la nouvelle dénomination qu'ils ont adoptée, de la manière suivante : pour eux, le *rhodinol* d'Eckart n'est pas unitaire; c'est un mélange de 70 0/0 du *géraniol* de Jacobsen en $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$, de 20 0/0 du *citronellol* en $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}$ et de 10 0/0 de composants non alcooliques de constitution inconnue; pour Eckart, au contraire, la partie liquide de l'essence de roses est une combinaison unitaire différente du *géraniol* et il lui donne le nom de *rhodinol*. L. SIMON.

Recherches sur les combinaisons azotées de la série du menthol et leurs dérivés; M. KONOWALOW et W. ISCHEWSKY (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1468; 27.6.98). — Amidomenthone et ses dérivés (W. Ischewsky). — Konowalow a nitré la menthone par sa méthode générale au moyen d'acide azotique étendu.

Ischewsky a réduit cette nitromenthone au moyen d'étain et

d'acide chlorhydrique et a même obtenu l'amidomenthone



Ce corps bout à 125° sous la pression de 15 mm., et à 225-237°, à la pression ordinaire. Sa densité est à 0°, 0,9750, à 20°, 0,9906; l'indice $n_D^{20} = 1,47397$.

Seul, de ses sels, son chlorhydrate est cristallisé.

On a préparé son oxime, sa semi-carbazone et son dérivé benzoylé.

L'action du sodium en solution alcoolique conduit à l'amidomenthol correspondant.

La réduction de l'oxime fournit la diamine $\text{C}^{10}\text{H}^{18}(\text{AzH}^2)^2$. Enfin, par l'action du nitrate de potassium sur le chlorhydrate de cette base, on arrive à une cétone non saturée qui est isomère de la pulégone, ou même identique à celle-ci.

L. SIMON.

Bornylamines isomériques : Martin Onslow FORSTER (*Chem. Soc.*, t. 74, p. 386-397; 6.78). — L'auteur, en réduisant la camphoroxime par l'alcool amylique et le sodium, a obtenu, avec un rendement presque théorique, un mélange de deux bornylamines isomériques, l'une dextrogyre, à laquelle il propose de conserver le nom de bornylamine, l'autre lévogyre qu'il désigne sous le nom de néobornylamine; la première est produite dans la proportion de 60 0/0 et la seconde de 40 0/0. Ces deux bases ont été séparées en utilisant la solubilité différente de leurs chlorhydrates dans l'eau: le sel de néobornylamine étant plus soluble. L'auteur a préparé un certain nombre de dérivés des deux bases; leurs constantes physiques sont indiquées dans le tableau suivant :

	BORNYLAMINE.		NÉOBORNYLAMINE.	
Base.....	F. 163°	$[\alpha]_D = +45.5$	F. 180°	$[\alpha]_D = -31.3$
Chlorhydrate.....	Infus. au-dessous de 320°	+22,7	Infus. au-dessous de 320°	-39,0
Dérivé formylé.....	F. 93°	-42,1	F. 72-73°	-19,4
Dérivé acétylé.....	F. 145°	-42,9	F. 143°	-19,5
Dérivé benzoylé.....	F. 139°	-21,8	F. 130°	-44,7
Chloroplatinate.....	F. 321°		F. 303°	
Carbamide.....	F. 175°		F. 169°	
Phénylcarbamide.....	F. 270°		F. 254°	
Picrate.....	F. 236°		F. 248°	

A. VALEUR.

Sur quelques dérivés azotés de l'acide santonique; E. WILDEKIND (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1680; 11.7.98). — On sait que l'acide santonique de même que la santoline renferme le groupe $\text{CH}^1.\text{CO}$ dans lequel il y a au moins un hydrogène susceptible de réagir; comme d'autre part cet acide ne se transforme pas facilement comme l'acide santoneux en lactone on pouvait espérer arriver avec cet acide et sous l'influence des alcalis à de nouveaux produits de condensation avec les chlorures de diazoniums. Les recherches de l'auteur ont montré que, à l'inverse de l'acide santoneux, l'acide santonique réagit très facilement en solution alcaline avec les dérivés diazoïques; il se forme un acide coloré en jaune intense renfermant deux groupes benzène-azoïques. Le produit de condensation avec le chlorure de diazobenzène donne par réduction un liquide rouge foncé et il faut supposer que la réduction d'un groupe azoïque avec addition d'hydrogène a donné lieu à la formation du chlorhydrate d'une base primaire. La couleur jaune du nouveau composé que l'auteur appelle acide diazosantonique, lui fait supposer que les deux groupes azoïques possèdent la configuration hydrazonique; il se propose d'en déterminer la constitution et se réserve la suite de cette étude. On peut aussi, en opérant dans de certaines conditions, combiner la santoline et l'acide santoneux aux chlorures de diazobenzène.

F. REVERDIN.

Principes colorants jaunes contenus dans diverses matières tannantes (5^e partie); **Arthur George PERKIN et Percival John WOOD** (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 374; 6.98). — L'attention des auteurs a été appelée sur les diverses plantes qu'ils ont étudiées, par suite de leur emploi dans la falsification du sumac.

En principe, la substance colorante était extraite de la façon suivante : la matière était traitée par l'eau bouillante et la solution précipitée par l'acétate de plomb; ce précipité filtré, lavé et décomposé par SO^4H^2 étendu, fournissait une liqueur qu'on épuisait à l'éther.

La matière tannante était isolée en faisant un extrait alcoolique du produit, en le concentrant et en le précipitant par l'eau; la solution aqueuse était épuisée à l'acétate d'éthyle.

On procédait ensuite à l'examen et à l'analyse des corps obtenus. On trouvait ainsi que les feuilles de *Pistacia lentiscus* et le « gambuzzo » contenaient de la myricétine, matière colorante du sumac; que les feuilles d'*Ailanthus glandulosa* et de *Tamaris africana* contenaient respectivement de la quercétine et un de ses éthers méthyliques.

Les auteurs ont étudié aussi les principes tannants de ces produits végétaux et les ont trouvés généralement formés d'acides gallotannique et ellagitannique.

A. HÉBERT.

Les hydrates de carbone de la paille d'orge; C. F. CROSS, E. J. BEVAN et Cl. SMITH (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 459; 6.98). — Les auteurs ont étudié les hydrates de carbone formés dans des plantes croissant normalement (I) et dans des plantes dont on a supprimé les épis (II); leur analyse a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Matière sèche	86.0	83.0
Azote.....	0.6	0.9
Cendres	8.7	6.0
Furfuraldéhyde.....	13.9	13.2
Tissu permanent	61.6	53.5
Furfuraldéhyde d'après le tissu permanent....	16.0	15.0
Résidu d'après l'hydrolyse alcaline.....	50.9	42.6
Cellulose.....	43.3	33.0
Résidu d'après l'hydrolyse acide.....	54.4	48.9
Furfuraldéhyde d'après le résidu ci-dessus....	5.7	5.9

Les produits de l'hydrolyse par les acides, soumis à la fermentation, ont fourni respectivement 11,1 et 18,9 d'alcool 0/0 pour les plantes normales et anormales.

Les différences entre les deux végétaux consistent surtout dans la production des formes résistantes de tissus carbohydratés dans le cas où la maturation s'est effectuée; on voit que les furfuroïdes subissent pendant la croissance plusieurs changements de constitution qui les différencient des groupes des hexoses avec lesquels ils sont associés, fait qui est confirmé par les résultats de la fermentation alcoolique.

A. HÉBERT.

Réactions des hydrates de carbone avec l'eau oxygénée; C. F. CROSS, E. J. BEVAN et Cl. SMITH (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 463; 6.98). — En ajoutant à 25 cc. d'une solution de dextrose à 5 0/0, 20 milligr. de $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et une quantité croissante d'eau oxygénée, puis en soumettant le produit à la fermentation, les auteurs ont trouvé comme résidu :

	Proportion d'eau oxygénée 0 : $\text{C}^6\text{H}_{12}\text{O}_6$.	Sucre résidu (calculé d'après CuO réduit),
1.....	0	0.0 0/0
2.....	1/40	9.2
3.....	3/40	14.0
4.....	4/40	20.0

En opérant sur des solutions d'hexose à 4 0/0 additionnées d'une proportion de fer égale à 1/10000^e du poids de la solution et d'une proportion d'eau oxygénée en quantité correspondante à 1 ou à 2 atomes d'oxygène actif pour chaque molécule de $C^6H^{12}O^6$, on trouve les résultats suivants :

	Pour 1 molécule $C^6H^{12}O^6$.	
	1 atome O.	2 atomes O.
Matière organique totale.....	87.7 %	85.5 %
Acidité (en acide normal).....	1/5	1/5
Réduction (en dextrose).....	96.5 %	86.5 %
Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$	33°8	16°5
Furfuraldéhyde.....	3.75 %	3.75 %
Action de l'acétate de phénylhydrazine à froid (osazone).....	14.0 %	22.6 %

Les composés furfuriques obtenus n'ont pas été isolés. Parmi les acides produits, l'un a été précipité à l'état de sel de plomb; son analyse correspondait à la composition de l'acide tartronique; les acides volatils étaient composés d'acides formique et acétique.

Avec les cétooses, on n'obtient pas de furfuraldéhyde; l'acidité totale est moins grande, mais la réduction cuprique et le rendement en osazone sont plus élevés.

L'osazone produite avec les hexoses fond à 195°. Après digestion prolongée avec un excès de brome, on obtient la même osazone à froid.

Le traitement de la solution originale par le zinc et l'acide acétique (en vue des osones) affecte un peu le pouvoir réducteur et abaisse le rendement en osazone; mais, après hydrolyse, le rendement en osazone est doublé. Ces faits indiquent que les réactions se compliquent de condensations.

Quant au sucre de canne, il doit être rapidement hydrolysé et il donne des réactions analogues à celles des hexoses.

Dans l'action de l'eau oxygénée sur ces corps, il y a donc d'autres phénomènes qu'une simple oxydation.

A. HÉBERT.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur les solutions solides de benzène dans le phénol; Giuseppe BRUNI (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 249; 6.6.98). — L'auteur a appliqué la formule de Beckmann

$$m_c = m(1 - a),$$

dans laquelle :

m_c = le poids moléculaire corrigé,

m = le poids moléculaire calculé,

a = coefficient de distribution de la substance dissoute.

à corriger les poids mol. obtenus pour le phénol en sol. benzénique par Garelli.

Il déduit de ses propres expériences et de celles de Garelli, que le benzène et le phénol sont réciproquement solubles l'un dans l'autre à l'état solide.

G. F. JAUBERT.

Sur les solutions solides de pyridine et de pipéridine dans le benzène; Giuseppe BRUNI (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 259; 6.6.98). — L'auteur démontre expérimentalement la formation de solutions solides entre le benzène et la pipéridine et déduit de ce fait et aussi de la formation des mêmes solutions solides entre un hydrocarbure à noyau cyclique et le même carbure hydrogéné et saturé, une confirmation de la construction de la tropanine et de la granatanine de Garelli.

L'auteur a fait encore des essais cryoscopiques sur les solutions de la pipérazine dans le benzène, mais il n'a pu les poursuivre à cause de la faible solubilité de la pipérazine (0,5 0/0) dans le benzène.

G. F. JAUBERT.

Sur les solutions solides entre composés à chaîne ouverte; Giuseppe BRUNI (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 277; 6.6.98). — L'auteur a trouvé, pour les combinaisons cycliques, la loi suivante : Si l'on dissout un composé cyclique dans un autre composé cyclique différent du premier par 2 at. de H en plus ou en moins, il se produit une solution solide. — Cette loi peut être vérifiée sur les combinaisons les plus variées, à une condition pourtant, c'est qu'elles soient à chaîne fermée : naphthalène et dihydronaphthalène,

diphényle et tétrahydrodiphényle, anhydride succinique et anhydride maléique, etc. Si l'on passe à des subst. à chaîne ouverte : acide oléique et ac. stéarique, ac. butyrique et ac. crotonique, on obtient par contre des résultats normaux, c'est-à-dire pas de sol. solide. — L'auteur suppose que la formation et la suppression des doubles liaisons entraîne une altération beaucoup plus grande dans la symétrie de la molécule d'un composé à chaîne ouverte, que dans la molécule d'un composé cyclique; et c'est pour cela que le phénomène des solutions solides ne s'observe que chez ces derniers. — Il faut donc, pour produire le phénomène de la sol. solide avec les subst. à chaîne ouverte, opérer sur des corps tels que : chloroforme, bromoforme, iodoforme; trichloracétamide et tribromacétamide, etc.

L'auteur donne ensuite, à l'appui de sa théorie, une série de chiffres relatifs à des mesures cryoscopiques effectuées sur des mélanges de CHCl_3 , CHBr_3 et CHI_3 , ainsi que sur des mélanges de chlorure, bromure et iodure d'éthylène. G. F. JAUBERT.

Etude des solutions solides de combinaisons à chaînes ouvertes ; Giuseppe BRUNI (*Rendiconti dei Lincei*, t. 4, p. 166; 20.3.98). — Le phénomène dénommé *solution solide* se produit entre deux combinaisons à chaîne fermée, quand ces deux combin. diffèrent l'une de l'autre par 2 at. d'H. Ex. : le naphthalène et le dihydronaphthalène. — Pour des comb. à chaînes ouvertes, ce phénomène n'a plus lieu dans les mêmes conditions. Ex. : ac. oléique et stéarique, butyrique et crotonique, etc. Dans les mélanges des corps analogues d'une même série, on est en droit de s'attendre à voir des solutions solides; c'est, en effet, le cas pour un mélange de CHCl_3 ou CHI_3 avec CHBr_3 . De tels mélanges donnent lieu à des solutions solides qu'une détermination de poids moléculaire démontre facilement. C'est ainsi que le poids moléculaire du CHCl_3 , déduit de l'abaissement du point de congélation de CHBr_3 a été de 140 au lieu de 119,4, et celui de l'iodoforme, dans les mêmes conditions, de 600 au lieu de 394. — Ces valeurs étaient indépendantes de la concentration.

L'auteur a fait des essais avec le diphényle comme dissolvant, cette substance servant à déterminer cryoscopiquement la concentration de la sol. solide de CHI_3 dans CHBr_3 . Les résultats trouvés donnent pour cette concentration : 0,6851 et 0,8054, la concentration de la sol. liquide étant alors 1,972 et 2,203 0/0. — Si l'on corrige au moyen de ces résultats, les chiffres anormaux obtenus plus

nant pour le poids mol. de CHI_3 , on trouve le poids mol. normal le 384-392, au lieu de 394.

L'auteur a fait les mêmes essais avec le bromure d'éthylène en sol. dans l'iodure ou le chlorure d'éthylène. Dans ce cas encore, il se forme une combinaison, ce qui ressort du poids moléculaire trouvé pour le chlorure d'éthylène : 121-132 au lieu de 99, et pour l'iodure d'éthylène, 430-443 au lieu de 280. G. F. JAUBERT.

Sur la régularité des températures d'ébullition des isomères aliphatiques; N. MENSCHOUTKINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 242; 1898, fasc. 3). — Réponse à une communication de Neumann (*Bull.*, t. 20, sur le même sujet). A. CORVISY.

Sur la présence de quelques substances organiques très simples dans le règne végétal; A. LIEBEN (*Mon. f. Ch.*, t. 19, pp. 333-354; 27.7.98). — L'auteur a annoncé récemment que l'acide carbonique pouvait être transformé en acide formique par l'hydrogène naissant (il employait comme réducteur le magnésium dans des conditions variées). Il a depuis constaté, avec divers savants, que les substances vertes végétales (herbes et feuilles d'arbre), distillées dans un courant de vapeur d'eau, en présence d'une faible quantité d'acide sulfurique, fournissent une très petite quantité d'acides qu'il a isolés à l'état de sels de sodium et de baryum; ce sont les acides formique et acétique, avec une trace d'acides supérieurs. Il était intéressant de se demander si cet acide formique pouvait provenir de la réduction de l'acide carbonique. L'auteur a constaté qu'il n'en était rien et que cet acide provenait simplement de la décomposition lente des substances hydrocarbonées contenues dans les végétaux employés. Il a constaté, en effet, que le sucre, l'amidon, traités dans des conditions analogues, fournissent les quantités comparables des mêmes acides. L. BOUVEAULT.

Décomposition hydrolytique du nitrate de bismuth; U. ANTONY et G. CIGLI (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 245; 6.6.98). — Les auteurs ont soumis du nitrate de Bi chimiquement pur $\text{Bi}(\text{AzO}_3)_3$ à l'action de quantités croissantes de H_2O à la temp. de 15° :

1° Avec des quant. de H_2O , inférieures à 2,500 H_2O pour 1 $\text{Bi}(\text{AzO}_3)_3$, il y a formation d'un précipité;

2° Avec 2,500 part. de H_2O pour 1 de $\text{Bi}(\text{AzO}_3)_3$, il y a solution parfaitement limpide; cette solution, par dialyse, laisse passer totalement le sel bismuthique;

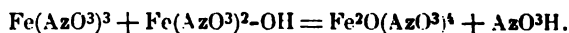
3° Si on fait une sol. à 1/1000°, il y a précipité et, par dialyse, il passe une part. de sel bismuthique et la membrane se recouvre d'une poudre blanche;

4° Une sol. limpide de 1/3000° donne au bout de 5 fois 24 heures un ppté blanc;

5° Un mélange au 1/5000° donne un ppté blanc ne contenant aucun nitrate et le liquide dialysé ne contient aucun sel de Bi.

Les auteurs déduisent de ces expériences que la décomposition du $\text{Bi}(\text{AzO}^3)^3$ n'est pas due aux propriétés faiblement basiques de H^2O , mais est une vraie dissociation hydrolytique.

Les auteurs ont fait des essais avec du $\text{Fe}(\text{AzO}^3)^3$ et ont établi que la décomposition hydrolytique est entravée par la formation d'un sel basique



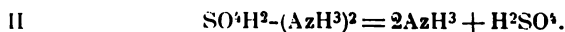
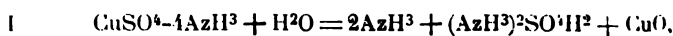
Ils estiment que cette réaction peut être appliquée à la décomposition du $\text{Bi}(\text{AzO}^3)^3$ et qu'il se forme un sel basique de la comp. $\text{Bi}(\text{AzO}^3)^2\text{.OH}$. Cette hypothèse explique les différences de comp. que l'on remarque dans les *magistères de Bi* qui sont d'autant plus insolubles qu'on les soumet à de plus nombreux lavages.

Le nitrate de Bi, étant soluble dans de grandes quant. de H^2O , les auteurs estiment que cette solution ne contient pas de sels basiques $\text{Bi}(\text{AzO}^3)^2\text{.OH}$ et $\text{Bi}(\text{AzO}^3)(\text{OH})^2$, mais plutôt des sels sol. de l'ac. dinitrique $\text{Az}^2\text{O}^7\text{H}^4$ et de l'ac. orthonitrique $\text{Az}(\text{OH})^2$.

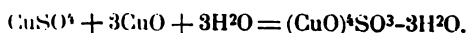
Si la quantité de H^2O est plus grande encore (1/5000°), il y a formation de $\text{Bi}(\text{OH})^3$.

G. F. JAUBERT.

Recherches sur le chlorure et le sulfate cupro-ammonique;
Luigi SABBATANI (*Ann. di Farmacoterapia*, p. 1; 1.98). — La sol. aq. de sulfate cuproammonique est décomposée à l'ébullition en deux phases :



L'ac. sulfurique libre dissout alors CuO , et le CuSO^4 formé se combine avec CuO pour donner un sulfate basique :



Il en est de même du chlorure cupro-ammoniacal qui donne le chlorure basique suivant :



Le sulfate cupro-ammoniacal se dissout facilement dans une petite quantité d'eau, mais un excès d'eau le précipite avec formation première d'hydrate d'oxyde de Cu :



Il se forme enfin dans cette réaction un sel très basique auquel l'auteur attribue la formule $(\text{CuO})^{10} \cdot \text{SO}^3 \cdot 14\text{H}^2\text{O}$, qui peut être considéré comme $\text{CuSO}^4 \cdot 5\text{H}^2\text{O} + 9\text{Cu}(\text{OH})^2$.

L'auteur examine encore les propriétés thérapeutiques du sulfate cupro-ammoniacal.

G. F. JAUBERT.

Sur quelques minéraux de la vallée de Scalve; Giuseppe BIGO (*Rendiconti dei Lincei*, t. 4, p. 172; 3.4.98). — D'après les études pétrographiques de l'auteur, les minéraux de la vallée de Scalve appartiennent au groupe du porphyre dioritique.

G. F. JAUBERT.

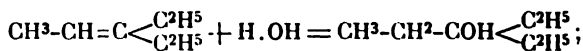
Détermination du fer dans le sulfate de cuivre du commerce de **Antonio HAMANNA** (*Bull. chim. Farm.*, t. 37, p. 231; 3.4.98). — L'auteur fait une dissolution du sulfate de cuivre à analyser et titre le sel ferreux par KMnO^4 , puis réduit par Zn la solution titrée, filtre le cuivre précipité et titre encore une fois avec KMnO^4 .

G. F. JAUBERT.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur le méthyl-diéthylène; M. SAYTZEF jun., (*Journ. Soc. phys., chim. R.*, t. 30, p. 141; 1898, fasc. 2). — Le carbure qui fait l'objet de ce travail a été trouvé par Nakhapétiane (*même rec.*, t. 3, p. 178) parmi les produits de l'action du mélange chromique sur le triéthylcarbinol, mais il a été jusqu'ici peu étudié. L'auteur le prépare plus facilement en déshydratant le triéthylcarbinol au moyen de l'ac. oxalique. Le mélange est chauffé au b.-m. pendant quelques heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant; le produit est distillé, fractionné et redistillé sur Na métallique. L'heptylène ainsi obtenu est un liquide incolore, à odeur d'hydrocarbure, ins. dans l'eau; $d_0^{19} = 0,72544$; $d_0^{20} = 0,7225$; Eb. 97-98°. Traité par MnO^4K (12^{gr},5 d'heptylène, 14 gr. de MnO^4K^3 et 300 gr.

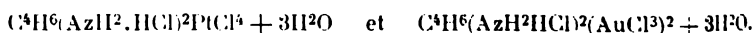
d'eau), il n'a pas donné le glycol correspondant, mais bien le triéthylcarbinol et les produits d'oxydation de ce dernier, acides propionique et acétique. — Bien que le carbure en question n'ait pas fourni le glycol correspondant, l'ensemble de ses propriétés indique comme structure probable $\text{CH}^3\text{-CH}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$; et c'est vraisemblablement à cause de la propriété qu'il a de s'unir facilement aux éléments de l'eau, que ce corps ne forme pas de glycol, mais du triéthylcarbinol :



par une oxydation ultérieure, ce dernier fournira de l'ac. acétique et de l'ac. propionique.

A. CORVSY.

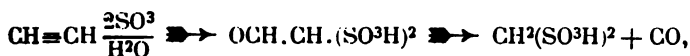
Action de l'oxyde azoteux sur l'isobutylène ; K. SIDORENKO (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 19, 2^e p., 1898, fasc. 2). — L'isobutylène s'unit énergiquement à l'oxyde azoteux à la température de 15 à 18°. La plus grande partie du produit de la réaction forme un liquide huileux, jaunâtre, ins. dans l'eau, dans lequel se trouvent quelques cristaux. La réduction de ce liquide par Sn et HCl donne une matière neutre et une base. Le corps neutre est l'aldéhyde isobutyrique, caractérisé par le sel d'Ag de son produit d'oxydation. De la base on a extrait une amine qui attire fortement l'humidité et qu'on n'a pas encore pu amener à un point d'ébullition constant; cette amine paraît cependant être un corps homogène, car les dérivés obtenus avec les diverses fractions donnent tous des résultats d'analyse indiquant que c'est l'isobutylènediamine $\begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} > (\text{CAzH}^2\text{-CH}^2\text{AzH}^2)$. Ce corps donne un chlorhydrate caractéristique, assez sol. dans l'eau, d'où il cristallise en lamelles; par addition d'alcool et d'éther à la sol. aq., il se forme des lamelles minces douées d'un éclat nacré. L'analyse correspond à la composition indiquée. Le chloroplatinate cristallise en longs prismes orangés, assez sol. dans l'eau, moins sol. dans l'alcool et l'éther. Le chloraurate cristallise dans l'eau bouillante en petits prismes de couleur jaune. Ces deux sels contiennent de l'eau de cristallisation, leur composition est :



A. CORVSY.

Action de l'acétylène sur l'acide sulfurique fumant ; G. SCHROETER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2189; 26.9.98). — On trouve,

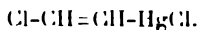
Dans la dernière édition (1897) du *Lehrbuch der org. Chemie* de **Richter - Anschütz**, à l'article acide méthylène-disulfonique $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$, qu'on l'obtient le mieux en saturant H^2SO^4 fumant par l'acétylène et que cet acide se forme probablement d'après l'équation :



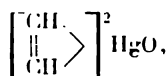
c'est-à-dire par décomposition de l'acide acétaldéhyde-disulfonique qui se formerait intermédiairement; il se forme, en outre, un acide sulfonique plus riche en C, qui peut être séparé en mettant à profit le peu de solubilité de son sel de Ba. Ces observations, qui sont dues à l'auteur, ont paraît-il échappé à Muthmann, qui a publié récemment un travail sur le même sujet (*D. ch. G.*, t. **31**, p. 1880). L'acide plus riche en C dont il est question ci-dessus est, en réalité, l'acide acétaldéhyde-disulfonique; les sels de celui-ci sont quantitativement transformés par ébullition avec les alcalis en méthionates (méthylène-disulfonates) et en formiates. L'auteur n'a pas pu confirmer l'observation de Berthelot relative à la formation, par l'action de l'acétylène sur l'acide sulfurique fumant, d'un acide acétylènesulfonique qui fournirait, par fusion avec les alcalis, du phénol. La formation des sels de l'acide aldéhyde-disulfonique, qui paraissent avoir une action physiologique ainsi que celle de l'acide formique au moyen de l'acétylène, font l'objet d'une demande de brevet.

F. REVERDIN.

Sur la purification de l'acétylène par la méthode de Bergé et Reyheler; Pietro BIGINELLI (*Ann. di Farmacoterapia*, p. 16-20: 2.98). — Quand on fait passer de l'acétylène dans une sol. de HgCl_2 , d'après Bergé et Reyheler [*Bull. Soc. chim.* (3), t. **27**, p. 218], le gaz se dégage absolument exempt de comb. phosphorées. — D'après l'auteur, une sol. chlorhydrique de HgCl_2 donne, avec l'acétylène, une comb. mercurique de la formule suivante :



Crist. aplatis, f. 129-130°, solubles dans H^2O et l'alcool. — Ils se dissolvent aussi dans les sol. alcalines et, par ébullition, sont transformés en diacétylure d'oxyde de Hg



poudre blanchâtre, insoluble dans AzH_3 , mais sol. dans les acides.

— Cette combinaison fait explosion avec violence à 230°. — En faisant bouillir avec H^2O la comb. $Cl.-CH=CH-HgCl$, elle subit une décomposition complexe en donnant la nouvelle combinaison $CH^2=CH-HgCl$, poudre blanche insol. dans H^2O , se colorant en noir en présence des alcalis.

G. F. JAUBERT.

Action de l'acide iodhydrique sur les corps de la série saturée; V. MARKOVNIKOF et TCHERDYNTZEF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 19, 2^e p., 1898, fasc. 2). — On connaît l'action isomérisante et décomposante de HI sur les dérivés des carbures cycliques; une pareille action n'a pas encore été signalée dans la série saturée; elle existe cependant, car en chauffant l'alcool caprylique secondaire avec HI, les auteurs ont obtenu des carbures à point d'ébullition inférieurs à celui de l'octane normal. Les recherches continuent.

A. CORVIST.

Combinaisons des sels haloïdes d'aluminium avec quelques composés organiques; synthèse de composés organiques du soufre (I); M. KONOVALOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 12; 1898, fasc. 1). — Si à une sol. de Al^3Br^6 dans le bromure d'éthylène on ajoute un vol. égal de CS^2 , la sol. reste d'abord homogène et transparente; mais après 10 à 30 minutes (selon la température et les proportions) la liqueur se trouble et il se dépose une huile brune dont la quantité augmente pendant plusieurs jours; bientôt il se forme au sein de celle-ci de gros cristaux incolores ou jaunâtres, et au bout de quelques semaines la plus grande partie de la couche huileuse est transformée en cristaux. Ces cristaux sont purifiés par lavage avec $C^2H^4Br^2$; leur analyse, qui présente des difficultés spéciales, correspond à la formule $AlBr^3.C^2H^4Br^2.CS^2$: F. 137-138°; ins. dans la plupart des liquides organiques (C^6H^6 , C^2H^5Br , $C^2H^4Br^2$, CS^2 , éther, éther de pétrole, etc.), excepté dans le chlorure d'acétyle. — Projetés dans l'eau, ces cristaux se décomposent avec bruissement et élévation de température, sans dégagement de gaz; il se dépose une huile lourde, jaune clair, qui cristallise par refroidissement; Eb. 249-251°, sol. dans beaucoup de liquides organiques, cristallise dans l'alcool ou l'éther en longues lames rectangulaires; F. 33-34°; odeur d'ail. D'après l'analyse, la formule de ce corps doit être $CO<\underset{S}{\overset{S}{\text{S}}}>C^2H^4$; ce serait l'éther éthylénique de l'ac. dithiocarbonique. Décomposé par une sol. alc. d' AzH^3 à 100°, il donne du thioéthylèneglycol (caractérisé par l'odeur, les sels de Pb, Cu, Fe, etc.) et de l'urée. — Dans les mêmes condi-

tions, la sol. de Al^3Br^6 dans le chlorure d'éthyle laisse déposer au bout de quelques jours, une couche huileuse, sol. dans $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$, ins. dans CS^2 ; l'analyse indique la composition $(\text{AlBr}^3, \text{C}^2\text{H}^5\text{Br})^2\text{CS}^2$; ce liquide se conserve longtemps en tube fermé, mais il fume à l'air et prend une odeur sulfureuse. L'eau le décompose avec bruissement et il se forme une huile lourde, de couleur jaune brun, douée d'une odeur d'ail. Cette huile distille presque totalement à $196-197^\circ$; une petite portion seulement passe au-dessus de 200° . D'après la teneur en S, c'est probablement l'éther éthylique de l'ac. dithiocarbonique $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{S}-\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{S}-\text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$; $d_{40}^{23} = 1,089$; il est très voisin, par ses propriétés physiques, de l'éther éthylique de l'ac. éthylxanthogénique $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{SC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$; par AzH^3 alcoolique, il donne de l'éthylmercaptan et de l'urée. — Au lieu de $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$ et de $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$, l'auteur a encore employé les bromures de propyle, de propylène, de triméthylène, le bromoforme, le tribromopropane, et il a obtenu des résultats analogues, sans dégagement de HBr ; avec le bromure d'amylène au contraire, la réaction sur Al^3Br^6 est violente et il se dégage HBr . L'auteur a encore obtenu des complexes analogues avec CS^2 , Al^3Cl^6 et $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$, avec CS^2 , Al^3I^6 et CH^3I ou $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$. Dans ces cas, la réaction est très lente. — L'étude de ces composés n'est pas encore terminée; elle paraît présenter un grand intérêt à divers points de vue, entre autres pour la synthèse des combinaisons organiques sulfurées.

A. CORVISY.

Sur la chaleur de dissolution de l'aldéhydate d'ammoniaque;
P. ELAGINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 126; 1898, fasc. 2). — A propos des travaux de de Forcrand et de Delépine sur l'aldéhydate d'ammoniaque, l'auteur communique les résultats qu'il a obtenus sur la chaleur de dissolution de ce corps; cette chaleur varie avec diverses circonstances. — Dans l'eau, 1 mol. fraîchement préparée, dégage, dans $1^{\text{lit}}, 5$, — $0^{\text{Cal}}, 822$; après quelque temps de préparation, 1 mol. dans 3 lit. dégage — $0^{\text{Cal}}, 328$, et, dans $0^{\text{lit}}, 5$, — $0^{\text{Cal}}, 103$ (temp. $15^\circ, 5$ à 17°). — Dans les alcools, la chaleur de dissolution varie en même temps que le poids moléc. du dissolvant. — Dans l'alcool méthylique, la chal. moléc. de diss. a varié de — $3^{\text{Cal}}, 410$ (15 gr. dans 500 cc.) à — $0^{\text{Cal}}, 938$ ($55^{\text{gr}}, 6$ dans 500 cc.) à la temp. de $17^\circ, 5$. — Dans l'alcool éthylique, la chal. de diss. a varié de — $2^{\text{Cal}}, 663$ ($4^{\text{gr}}, 8$ dans 500 cc. à 14°), à — $2^{\text{Cal}}, 144$ ($48^{\text{gr}}, 6$ dans 500 cc., $15^\circ, 5$). — Dans l'alcool propylique normal, elle a varié de — $3^{\text{Cal}}, 680$ (15 gr. dans 500 cc. à 17°), à — $2^{\text{Cal}}, 910$

(60 gr. dans 500 cc. à 13°). — Enfin, dans l'alcool isobutylique, la chal. mol. de diss. a varié de — 5Cal,150 (9^{sr},7 dans 500 cc. à 19°), à — 3Cal,783 (39^{sr},6 dans 500 cc. à 15°).

A. CORVISY.

Chaleur de dissolution de l'aldéhydate d'ammoniaque; P. ELAGINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 228; 1898, fasc. 3). — L'auteur complète et rectifie quelques chiffres donnés dans sa précédente communication :

		Gr. cal.	Temp.
20 ^{sr}	d'ald. am. fraîchement préparé dans 500 ^{cc} d'eau..	—0,822	18°
10	— anciennement préparé dans 500 ^{cc} d'eau.	—0,324	15,5
20	— anciennement préparé dans une sol. de 40 ^{sr} d'ald. am. dans 500 ^{cc} H ² O	—0,088	16,5
15	— dans 500 ^{cc} CH ⁴ O.....	—2,69	16,5
5	— dans une sol. de 50 ^{sr} d'ald. am. dans 500 ^{cc} CH ⁴ O.....	—2,12	17,5
4,8	— dans 500 ^{cc} C ² H ⁶ O.....	—3,52	15
10	— dans une sol. de 37 ^{sr} d'ald. am. dans 500 ^{cc} C ² H ⁴ O	—2,85	17
15	— dans 500 ^{cc} C ³ H ⁸ O norm.....	—3,76	20
15	— dans une sol. de 45 ^{sr} d'ald. am. dans 500 ^{cc} C ³ H ⁸ O norm.....	—2,97	15
9,7	— dans 500 ^{cc} C ⁴ H ¹⁰ O (iso).....	—4,24	21
10	— dans une sol. de 30 ^{sr} d'ald. am. dans 500 ^{cc} C ⁴ H ¹⁰ O (iso).....	—3,11	16

A. CORVISY.

Produits de condensation de l'aldéhyde isobutyrique; A. FRANKE et L. KOHN (*Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 354-376; 27.7.98). — On a publié sur cette question des mémoires assez nombreux, très contradictoires et peu conformes à la vérité qui semble contenue dans les mémoires des deux auteurs sur ce sujet [A. Franke, *Mon. f. Ch.*, t. 17, p. 85 et 666; *Bull. Soc. chim.* (3), t. 16, p. 1628 et t. 18, p. 332; M. Brauchbar, *Mon. f. Ch.*, t. 17, p. 637; *Bull. Soc. chim.* (3), t. 18, p. 330; MM. Brauchbar et L. Kohn, *Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 16].

Les auteurs ont repris toutes les expériences de leurs devanciers, cherchant à se rendre compte des causes des divergences de leurs résultats. Sans entrer dans cette longue discussion, nous nous contenterons d'en citer la bibliographie [A. Pfeiffer, *D. ch. G.*, t. 5, p. 699; *Bull.* (2), t. 18, p. 318 et 1744, t. 13, p. 483 et 590; F. Urech, *D. ch. G.*, t. 12, p. 491; *Bull.* (2), t. 33, p. 17, t. 34, p. 360; et t. 35, p. 382; W. Fossek, *Mon. f. Ch.*, t. 2, p. 611;

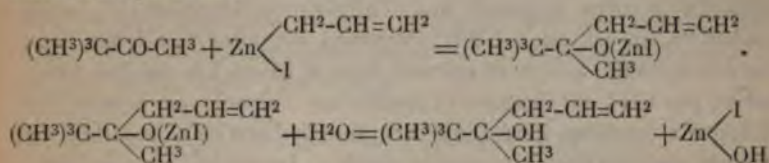
t. 3, p. 622; t. 4, p. 663; *Bull.* (2), t. 37, p. 213; t. 38, p. 276; t. 40, p. 468; Perkin jun., *Journ. chem. Soc.*, t. 43, I, p. 90; Urbain, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 13, p. 1048].

Les auteurs ont constaté en particulier que les recherches de Perkin, citant à côté d'abondantes portions supérieures un corps bouillant à 153-157°, étaient dues à ce que ce savant employait, non pas l'aldéhyde pure, préparée suivant le procédé de Fosseck, par dépolymérisation de sa paralaldéhyde, mais bien l'aldéhyde brute qui contient toujours une forte proportion d'acétone ordinaire.

L'acétone et l'aldéhyde isobutylique réagissent en effet l'une sur l'autre en présence des alcalis pour donner l'*isobutylidène-acétone*, comme l'ont fait voir MM. P. Barbier et L. Bouveault (*C. R.*, t. 120, p. 1270).

L. BOUVEAULT.

Sur l'allylméthylbutylcarbinol; A. GNÉDINE (*Journ. Soc. phys. chim., R.*, t. 30, p. 273; 1898; fasc. 3). — Cet alcool se forme par la réaction de l'iodure d'allyle et du Zn sur la pinacoline, selon les équations :

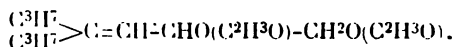


Le mélange de pinacoline (95 gr.) et de C^3H^5I (170 gr.) est versé goutte à goutte sur Zn et refroidi; au bout de 24 heures, on ajoute de l'eau et on distille. Une grande partie passe de 103 à 108°; c'est de la cétone qui n'a pas réagi; une quantité à peu près égale passe de 165 à 168°. L'alcool pur est un liquide transparent assez mobile, à odeur de camphre; par refroidissement il cristallise en prismes quadrangulaires obliques biréfringents, fusibles à - 7°; Eb. 168°,4; malgré la présence d'un atome de C asymétrique, ce corps est dépourvu de p. rot. Cet alcool est jusqu'ici le premier; exemple d'un alcool tertiaire contenant un radical tertiaire. — L'oxydation de cet alcool tertiaire par MnO^4K^2 à 2 0/0, dans des conditions convenables, fournit une glycérine $C^9H^{20}O^3$, cristallisée, F. 87-88°, sol. dans l'eau, l'alcool, moins sol. dans l'éther; les cristaux ont été complètement étudiés par V. Woolf; ils appartiennent au système triclinique. — En oxydant l'allylméthylbutylcarbinol par MnO^4K à 4 0/0, on a obtenu l'acide $\begin{array}{c} C^4H^9 \\ CH^3 \end{array} > COH-CH^2-COOH$, c'est-à-dire l'ac. méthylpseudobutyléthylénolactique; c'est du moins

ce qui résulte de l'analyse du sel d'Ag, car l'étude complète de cet acide n'est pas terminée, mais il n'en est pas moins évident que l'oxydation a porté sur la liaison éthylénique. A. CORVSY.

Sur le tribromométhylphénylcarbinol; Th. SIEGFRIED (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 326; 1898, fasc. 4). — Le tribromométhylphénylcarbinol s'obtient par l'action de KOH pulvérisé sur le mélange d'aldéhyde benzoïque et de bromoforme $C^6H^5.CO^H + CHBr^3 = C^6H^5.CHOH.CBr^3$, matière cristallisée, F. 78°; avec le chlorure d'acétyle il donne un éther acétique cristallisé, F. 140°; par l'action d'une sol. de KOH à 10 0/0, il fournit, suivant les conditions, l'ac. phénylglycolique ou un mélange d'ac. phénylglycolique et d'ac. phénylbromo-acétique; par la distillation sèche, il donne, parmi d'autres produits non encore caractérisés, de la dibromo-acétophénone. A. CORVSY.

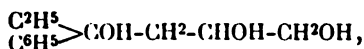
Sur la glycérine de l'allyldipropylcarbinol; A. BOGORODSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 138; 1898, fasc. 2). — Pour préparer ce corps, on prend 1 mol. d'allyldipropylcarbinol et 1,5 mol. de MnO^4K en sol. aq. à 1 0/0; l'oxydant est versé peu à peu dans l'alcool mélangé à l'eau et refroidi dans la glace. Le produit filtré, saturé par CO^2 , est évaporé et épuisé par l'alcool; ce dernier est évaporé à son tour, le résidu est repris par l'eau et la solution est épuisée par une grande quantité d'éther. Desséché dans le vide, la glycérine est un liquide très sirupeux, incolore, sol. dans l'eau et l'alcool, moins sol. dans l'éther. L'analyse concorde avec la formule $\begin{smallmatrix} C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{smallmatrix} > COH-CH^2-CHOH-CH^2OH$. — L'éther acétique fut d'abord préparé en chauffant la glycérine avec l'anhydride acétique en tubes scellés à 120°; liquide jaunâtre, assez mobile, à odeur d'oignon; la saponification et l'analyse indiquent une composition intermédiaire entre $C^{10}H^{19}(OCOCH^3)^3$ et $C^{10}H^{18}(OCOCH^3)^2$. Il est probable que dans ces conditions d'éthérification, il se forme une certaine quantité d'éther diacétique d'un glycol non saturé



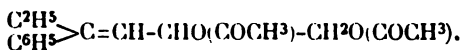
L'éthérification au-dessous de 100° et à 150° sa donné ensemble le même résultat. A. CORVSY.

Sur l'allyléthylphénylcarbinol; A. BOGORODSKY et J. LIUBARSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 146; 1898, fasc. 2). — Le procédé de Saytzev pour la préparation des alcools tertiaires

non saturés, n'a été employé jusqu'ici que pour les alcools de formule $C^6H^{12-1}OH$; on peut cependant l'appliquer à la production des alcools contenant un radical cyclique. Pour obtenir l'*allyléthylphénylcarbinol*, on verse sur de la grenaille de Zn un mélange d'*éthylphénylcétone* et d'iodeure d'allyle (1 mol. de cétone et 1 à 2 mol. de C^3H^5I); on refroidit avec de la glace, puis on abandonne pendant huit jours à la température ordinaire. Par distillation fractionnée, on sépare du produit de la réaction l'*allyléthylphénylcarbinol* $\begin{smallmatrix} C^3H^5 \\ C^3H^5 \end{smallmatrix} > COH-C^6H^5$. Liquide assez mobile, très réfringent, ins. dans l'eau; dens. moindre que celle de l'eau; odeur particulière légèrement aromatique; Eb. 238-242°. — Oxydé par MnO^4K en sol. à 1 0/0, cet alcool fournit la glycérine

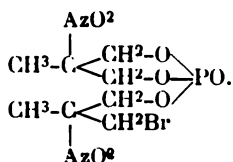


liquide sirupeux qu'il est assez difficile de purifier de façon à le dépouiller complètement de sels minéraux; pour cela, la glycérine impure est agitée avec un peu d'eau et épuisée par l'éther. — Traitée par l'anhydride acétique, la glycérine ne fournit pas la triacétine pure, le produit obtenu paraît être un mélange d'éther triacétique et de l'éther diacétique :

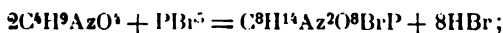


A. CORVISY.

Action du pentabromure de phosphore sur le nitro-isobutylglycol; N. DEMIANOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 18, 2° p.; 1898, fasc. 2). — Dans l'action du PBr^5 sur le nitro-isobutylglycol préparé par le procédé de L. Henry (condensation de l'aldéhyde formique avec le nitroéthane), il se forme comme produit principal, le composé



La réaction s'exprime par l'équation



il y a un dégagement abondant de HBr. On étend d'eau le produit de

la réaction, on neutralise avec un alcali et le corps $C^8H^{14}Az^2O^2B^2P$ se dépose; lavé et séché, c'est une poudre blanche ins. dans l'eau, très peu sol. dans l'éther; il est assez sol. dans l'alcool bouillant, dans l'acétate d'éthyle bouillant, d'où il se sépare par refroidissement en beaux cristaux incolores, fusibles à 144° . L'analyse, de même que le poids moléculaire déterminé par la méthode cryoscopique dans l'ac. acétique et par la méthode ébullioscopique dans l'alcool, concordent bien avec la formule indiquée. — La structure est démontrée par la décomposition au moyen de BaO , en tubes scellés; il se forme $(PO^4)^2Ba^3$, $BaCl^2$ et du nitro-isobutylglycol, caractérisé par la forme cristalline, la solubilité et le point de fusion, $139-140^\circ$.

A. CORVISY.

Sur la trichloréthylidène-acétone; J. SALKIND (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 327; 1898, fasc. 4). — La trichloréthylidène-acétone a été obtenue par l'action à froid de SO^4H^2 concentré sur le chloral-acétone

$$\begin{array}{ccc} CH^3-CO-CH^2 & & CH^3-CO-CH \\ & \xrightarrow{-H^2O} & \\ CCl^3-CHOH & & CCl^3-\overset{\overset{||}{CH}}{CH} \end{array}$$

elle bout à $93-94^\circ$ sous 20 mm.; F. $25-26^\circ$; rendement 75-80 0 0 du rendement théorique. — Par l'action de 1 mol. de AzH^2OH , elle donne une matière cristallisée $C^5H^7Cl^3AzO^2$; F. $124-126^\circ$ avec décomposition; avec 2 mol. de AzH^2OH , elle donne le composé $C^5H^8Cl^3Az^2O^2$, F. 155° . — Une sol. aq. de KOH à 10 0 0 fournit avec la trichloréthylidène-acétone, un acide $C^5H^5ClO^2$, le même que celui qui a été obtenu par Ouchakof dans les mêmes conditions avec le chloral-acétone (*Bull.*, t. 18, p. 871). A. CORVISY.

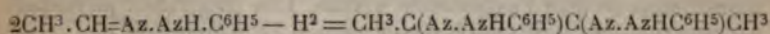
Oxime de la méthylpropylcétone et amylamine secondaire; N. KOURSANOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 269; 1898, fasc. 3). — L'oxime $\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C_3H_7 \end{array} > CAzOH$ est un liquide épais, incolore;

Eb. 178° sous 748 mm., $d_4^{20} = 0,92369$; $d_4^{30} = 0,90711$. Pour la convertir en amylamine secondaire, il faut quelques précautions particulières: l'oxime est dissoute dans une grande quantité d'alcool absolu, distillé sur Na métallique et, à la sol. bouillante contenue dans un appareil à réfrigérant ascendant, on ajoute cinq fois la quantité théorique de Na ; on distille après addition d'eau et le produit distillé est acidulé par HCl , puis évaporé à siccité; le chlorhydrate d'amylamine est ensuite décomposé par KOH . La base est avide d'eau; pour la déshydrater, il convient, après l'avoir distillée sur KOH fondue, de la faire bouillir quelques heures sur

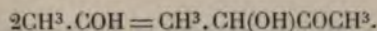
BaO anhydre. Pure, c'est un liquide bouillant à 90° sous 756 mm.; $d_0^{20} = 0.75449$; $d_0^{20} = 0.73839$. Les sels sont en général très solubles dans l'eau, et il est difficile de les obtenir en beaux cristaux; les sels doubles, chloraurate, chloroplatinate, bromaurate, sont moins solubles. — Le chlorhydrate $C^5H^{13}AzHCl$ cristallise en longues aiguilles. — Le chloroplatinate $PtCl_4 \cdot 2(C^5H^{13}AzHCl)$ cristallise en écailles jaune orangé, assez sol. dans l'eau, surtout dans l'alcool, ins. dans l'éther. — Le chloraurate $C^5H^{13}AzHCl \cdot AuCl_3 + \frac{1}{2}H_2O$; moins sol. dans l'eau que le précédent, sol. dans l'alcool, un peu dans l'éther; dépôt cristallin jaune pâle. — Le bromhydrate cristallise en longues aiguilles. — Le bromaurate $C^5H^{13}AzHBr \cdot AuBr_3$ cristallise en écailles ou en lamelles carrées régulières. — L'azotate est un liquide incolore, sirupeux, ne cristallisant pas dans l'exsiccateur. — Le sulfate en sol. aq. ne donne pas de cristaux bien nets, mais forme une masse blanc brunâtre; dans l'alcool, il donne de petites écailles. — Le carbonate s'obtient, par abandon de l'amine à l'air libre, sous forme d'une masse neigeuse formée de fines aiguilles.

A. CORVISY.

Diacétyle au moyen de l'acétaldéhyde; H. von PECHMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2123; 26.9.98). — L'auteur a montré précédemment qu'en faisant réagir la phénylhydrazine en solution acétique étendue sur la formaldéhyde, on obtenait la *glyoxalosazone*; si cette réaction pouvait être généralisée, on pourrait obtenir, par exemple, avec l'acétaldéhyde, la diacétylosazone et, avec l'aldéhyde propionique, la dipropionylosazone et, au moyen de ces osazones, les dicétones correspondantes. Malheureusement, quoique la transformation de l'acétaldéhyde en diacétylosazone ait pu être réalisée, le rendement est très mauvais et il semble qu'il diminue à mesure qu'on s'élève dans la série; ce rendement n'a pu être amélioré. La réaction consiste probablement en une oxydation de l'hydrazone qui prend naissance en premier lieu en osazone :



il est aussi possible que l'aldéhyde subisse d'abord une condensation comme celle-ci :

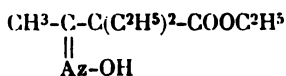


Se basant sur la première réaction, l'auteur a cherché à améliorer le rendement par l'emploi des oxydants, mais sans succès. L'*osazone* cristallise dans l'acide acétique et fond à 243°, bouillie avec HCl conc., elle fournit le *diacétyle*. Par l'action de $KMnO_4$ sur l'acétal-

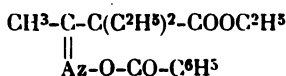
déhyde-phénylhydrazine en solution acétique, on obtient un composé, F. 71°, une huile renfermant de l'azote et de l'acétophénone.

F. REVERDIN.

Sur l'oxime de l'éther de l'acide diéthylacétylacétique: Mario BETTI (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 274; 6.6.98). — En faisant réagir au B.-M., en sol. alcoolique, des poids équimoléculaires de chlorhydrate d'hydroxylamine, de CO^2Na^2 sec et d'éther diéthylacétylacétique, on obtient une subst. crist. incolore, F. 56-57°, répondant à la formule :



Cette oxime se dissout dans les alcalis et est reprécipitée par les ac. — L'auteur en a préparé le dérivé benzoylé



F. 70-71°; crist. en aiguilles blanches.

G. F. JAUBERT.

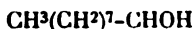
Action de l'acide sulfurique sur l'acide élaïdique; A. STCHERBAKOF et A. SAYTZEF (*Journ. Soc. phys. chim., R.*, t. 30, p. 131; 1898, fasc. 2). — Dans l'action de SO^4H^2 sur l'ac. oléique, il se forme (K. M. et A. Saytzeff, *même rec.*, t. 18, p. 328), de l'ac. sulfoxystéarique $\text{C}^{17}\text{H}^{34} < \begin{smallmatrix} \text{O}.\text{SO}^2\text{OH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ qui, par ébullition avec l'eau, donne l'ac. oxystéarique $\text{C}^{17}\text{H}^{34} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ et un mélange d'anhydrides peu sol. dans l'alcool à 80°, désigné sous le nom d'ac. méta-oléique. Il était à prévoir que l'action de SO^4H^2 sur l'ac. élaïdique (isomère géométrique de l'ac. oléique) devait donner le même ac. oxystéarique, c'est ce que l'expérience vérifie. Les propriétés physiques et chimiques de l'ac. oxystéarique obtenu en partant de l'ac. élaïdique, sont identiques à celles de l'acide obtenu au moyen de l'ac. oléique.

A. CORVIST.

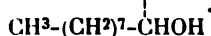
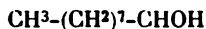
Constitution de l'acide oléique et de ses dérivés (1^{re} partie); Frank George EDMED (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 627; 8.98). — On sait, par les travaux de Saytzeff (*Journ. chem. Soc. R.*, 1885, p. 417), que le permanganate en solution alcaline transforme les acides oléique et élaïdique en deux acides dioxystéariques différents.

L'auteur a étudié de nouveau cette oxydation en la poussant plus loin et en tenant compte des quantités respectives de produits formés. Dans ces conditions l'acide oléique donne un acide dioxystéarique F. 134° (60 0/0), de l'acide pelargonique (peu), de l'acide palmitique (16 0/0) et de l'acide oxalique. L'acide élaïdique au contraire fournit un acide dioxystéarique f. à 99° (33 0/0), de l'acide pelargonique (13-14 0/0), de l'acide azélaïque (26 0/0) et de l'acide oxalique (15-20 0/0).

Les produits sont les mêmes quand on part des deux acides dioxystéariques, ce qui démontre que le premier stade de l'oxydation des acides oléique et élaïdique est leur transformation en ces acides dioxystéariques. L'oxydation de l'acide dioxystéarique 1. 199°, est beaucoup plus facile et plus complète que celle de son isomère, ce fait est d'accord avec les formules suivantes données par l'auteur

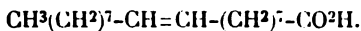


Acide F. 134.



Acide F. 99°.

La formation des acides pelargonique $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}^7\text{-CO}^2\text{H}$ et azélaïque $\text{CO}^2\text{H(CH}_2\text{)}^7\text{-CO}^2\text{H}$ plaide en faveur d'une formule symétrique pour les acides oléique et élaïdique

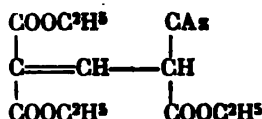


Cette formule est en contradiction apparente avec ce fait que la fusion avec la potasse donne les acides palmitique et acétique, fait qui s'accorde avec la constitution $\text{CH}_3(\text{CH}_2)^{14}\text{-CH=CH-CO}^2\text{H}$. Pour expliquer la formation de ces acides dans l'hypothèse de la formule symétrique, on peut admettre un déplacement de la double liaison sous l'influence de la potasse, ou bien, avec Wagner, supposer qu'il se fait d'abord de l'acide dioxystéarique que la potasse, agissant à la fois comme réducteur et oxydant, transformerait en le composé cétonique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)^{14}\text{-CO-CH}_2\text{-CO}^2\text{H}$ qui serait hydrolysé à la manière ordinaire en donnant de l'acide acétique et de l'acide palmitique.

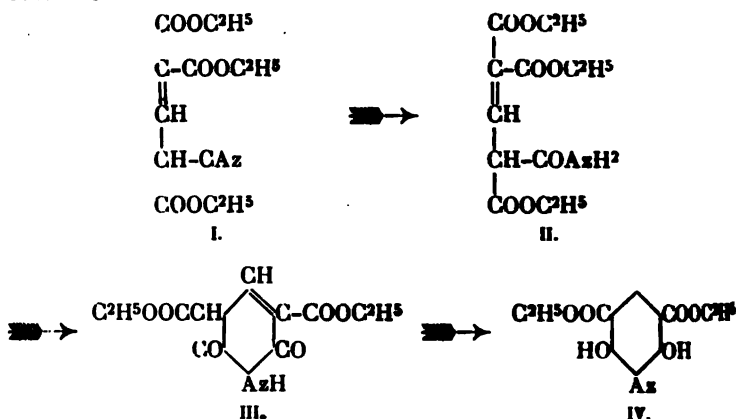
A. VALEUR.

Dérivés de l'acide glutaconique; G. ERRERA (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 268; 6.6.98). — L'auteur a condensé l'éther éthoxyméthylène malonique sodé avec l'éther cyanacétique en sol. alcoolique et a obtenu une subst. $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{AzO}^6$, tandis que le pro-

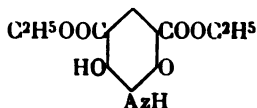
duit de condensation prévu devrait avoir la formule :



L'auteur a trouvé que la subst. $\text{C}^{11}\text{H}^{13}\text{AzO}^6$ n'est autre que l'éther de l'acide dioxynicotinique, qui prend naissance de la façon suivante :



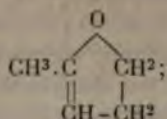
Le corps répondant à la formule I n'est donc pas autre chose que l'acide α -cyanglutaconique. L'ac. dioxynicotinique fond à 191° si l'on chauffe lentement et ne donne qu'un sel monobasique même en présence d'un excès d'alcali, ce qui fait supposer à l'auteur qu'il pourrait avoir la formule :



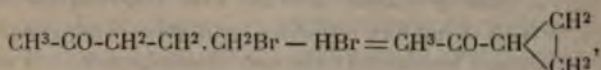
G. F. JAUBERT.

Oxydation de l'acétyltriméthylène; M^{me} IDZKOVSKA et E. WAGNER (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 259; 1898, fasc. 3). — En traitant le bromure de l'alcool acétopropylique par KOH alcoolique, Lipp a obtenu un corps jouissant de propriétés cétoniques, mais qu'on ne peut considérer comme la méthylallyl-cétone. En supposant une réaction normale, ce corps serait $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CH}:\text{CH}^2$. Lipp a pensé que le bromure perd HBr de la même façon que l'ac. lévulique (correspondant à l'alcool

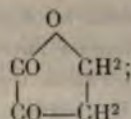
acétopropylique) perd H^2O , et que le produit en question a la constitution :



mais on peut supposer la réaction s'effectuant ainsi :



et le produit serait l'*acétyltriméthylène*. Le résultat de l'oxydation de ce corps confirme cette manière de voir. — L'*acétyltriméthylène* a été préparé par la méthode de Lipp un peu modifiée pour obtenir un bon rendement (le bromure est mélangé de KOH sec en poudre, on agite fortement, ensuite on ajoute H^2O et on chauffe au réfrigérant ascendant sans aller jusqu'à l'ébullition); à une sol. aq. de 4^{er},5 de ce corps, on a ajouté une sol. bouillante de 12 gr. de MnO^4K dans 120 gr. de H^2O ; l'oxydation, accompagnée d'un dégagement de CO^2 , a duré 6 heures. Par distillation dans un courant de vapeur, il passe un acide qui, d'après ses réactions et l'analyse (l'étude complète n'est pas faite), ne peut être que l'ac. triméthylènecarbonique, et il reste un acide non volatil, dont l'action sur la phénylhydrazine indique que c'est un acide-cétone. Si l'on admet la formule de Lipp, l'oxydation devrait donner de l'ac. acétique et de l'ac. malonique, ou bien CO^2 et la lactone



On ne trouve aucun de ces corps. Si l'on admet que le corps est l'*acétyltriméthylène*, on comprend que l'oxydation donne l'acide-

cétone $\text{COOH-CO-CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^2 \\ \diagdown \text{CH}^2 \end{array}$ et l'acide triméthylènecarbonique

$\text{COOH-CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^2 \\ \diagdown \text{CH}^2 \end{array}$ avec un dégagement de CO^2 . A. CORVSY.

Recherches sur les composés cycliques de la série de l'hexaméthylène (I); V. MARKOVNIKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 59; 1898, fasc. 1). — *Préparation des naphènes au moyen de produits naturels.* — L'auteur fait connaître les pro-

cédés qu'il a reconnu être les meilleurs pour extraire des pétroles du Caucase les divers homologues de la série des naphthènes et pour obtenir ces corps à l'état de pureté. Ce long travail exigerait plusieurs pages pour un résumé succinct; je renverrai au mémoire original. — *Préparation des dérivés des naphthènes.* Cl agit sur les naphthènes d'autant plus facilement que la structure est plus simple; avec les vapeurs de décanaphtène, la réaction de Cl doit être accélérée par la lumière solaire directe; avec l'octonaphtène, on ne doit opérer qu'à la lumière réfléchie, sous peine d'explosion; l'heptanaphtène réagit lentement dans une demi-obscurité; il est à remarquer que l'hexanaphtène réagit moins énergiquement que l'heptanaphtène, sans doute parce qu'il ne contient pas de H tertiaire. Le moyen qui paraît le meilleur, en général, pour obtenir les dérivés chlorés, consiste à faire agir Cl humide sur le carbure recouvert d'une couche d'eau. Les produits sont séparés par des distillations fractionnées; il importe, pour la conservation des dérivés chlorés, d'enlever toute trace d'HCl en laissant séjourner sur KOH. — Pour préparer les iodures, le mieux est de traiter les chlorures par HI fumant en tubes scellés; on ne devra pas élever la température au-dessus de 130-140°; la transformation n'est jamais totale. — Les dérivés bromés s'obtiennent le plus facilement par la réaction de Br et Al³Br⁶ sur le carbure; dans certains cas il se produit une division ou bien une isomérisation de la molécule. — La préparation des dérivés nitrés est assez délicate; il convient d'opérer en tubes scellés avec de l'ac. azotique de dens. comprise entre 1,015 1,025 et à des températures comprises entre 115 et 125°. Dans tous les cas qu'il a étudiés, l'auteur a toujours trouvé une confirmation de la règle qu'il avait énoncée autrefois et que Konovalof avait aussi observée: dans la nitration des naphthènes, la substitution porte principalement sur l'hydrogène tertiaire; il se forme relativement peu de dérivés secondaires et pas du tout de dérivés primaires. — Les amines s'obtiendront en réduisant les produits nitrés par Sn et HCl; il se forme en même temps un peu de cétone. — Les divers procédés employés pour transformer en alcools les dérivés monohalogénés des naphthènes, ne donnent, en général, que des résultats peu satisfaisants; il se forme principalement des naphtylènes et des produits résineux, mais peu d'alcool. Il est préférable d'employer les amines naphténiques; les chlorhydrates de ces amines sont traités par un excès de AzO³Na; dans la réaction, outre les alcools, les éthers azoteux et les amines, il se forme encore une certaine quantité de naphtylènes. — Un autre moyen de préparer les alcools naphténiques, consiste à réduire les cétones

cycliques correspondantes; l'amalgame de Na ne convient pas, mais Na métallique réduit les cétones dans divers dissolvants; le milieu dans lequel se fait la réduction a une grande importance, car le sens et la vitesse de la réaction dépendent de la quantité et de la nature du dissolvant. L'alcool éthylique sera employé dans tous les cas où l'alcool que l'on veut obtenir a un point d'ébullition assez élevé. — Les naphtylènes s'obtiennent facilement au moyen des dérivés halogénés des naphènes. — Les naphènes extraits directement des pétroles, peuvent contenir de petites quantités d'autres carbures; pour obtenir des produits dont la pureté puisse être garantie, le procédé qui paraît le meilleur, serait de décomposer les iodures correspondants par le couple Zn-Cu.

A. CORVISO.

Recherches sur les composés cycliques de la série de l'hexaméthylène (II); V. MARKOVNIKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 151; 1898, fasc. 2). — Comme tous les carbures de la série de l'hexaméthylène dérivent de ce dernier par substitution, l'auteur propose pour ce corps le nom de *naphène* et, pour les autres termes, les noms de *méthyl-naphène*, *éthyl-naphène*, etc. Le mémoire contient d'abord l'histoire des travaux qui ont amené la découverte de l'hexaméthylène et la connaissance de ses propriétés; ensuite vient l'étude d'un grand nombre de dérivés.

Chlorure d'hexanaphtyle $C^6H^{11}Cl$. — Se forme par action directe de Cl sec sur C^6H^{12} à l'abri de la lumière et aussi par action de Cl humide; dans ce dernier cas, il se forme une proportion plus considérable de $C^6H^{10}Cl^2$. Liquide incolore, stable quand il est pur, jaunit, puis brunit s'il est humide et mélangé de traces de HCl; odeur assez forte, Eb. 142° sous 750 mm., 143° sous 768 mm.; $d_{15}^{25} = 0,978$. Réagit à l'ébullit. sur KOH alcoolique en donnant du naphtylène et l'éther $C^6H^{11}OC^2H^5$. — Les **dichlorures de naphtyle** $C^6H^{10}Cl^2$ sont des liqueurs à odeur forte bouillant de 190 à 200° . L'**iodure** $C^6H^{11}I$ se forme par l'action de HI fumant sur $C^6H^{11}Cl$, en tubes scellés, à $140-145^\circ$; la transformation n'est pas totale. Liquide bouillant à 193° sous 765 mm., à 96° sous 40 mm.; $d_{15}^{25} = 1,626$. — A la température ordinaire, Br ne réagit pas sur C^6H^{12} , à 100° il réagit lentement; à 110° la liqueur se décolore, mais il ne se forme pas de monobromure et une partie du carbure reste inaltérée. En présence de Al^3Br^6 , Br réagit plus facilement, et il se forme des mélanges de cristaux, dont le point de fusion n'est pas rigoureusement constant et varie à chaque recristallisation par suite de destruction partielle du produit pur, dont le point de fu-

sion paraît être $121^{\circ},5-122^{\circ},5$; ces cristaux sont sans doute un mélange de $C^6H^4Br^6$ et de $C^6H^5Br^7$. — Le *nitronaphtène* $C^6H^{11}AzO^3$ s'obtient en traitant le carbure par AzO^3H de dens. 1,075 à $115-120^{\circ}$. Liquide jaunâtre, à odeur rappelant celle du nitrobenzène, mais moins forte et plus agréable; Eb. $205^{\circ},5-206^{\circ}$ sous 768 mm., 109° sous 40 mm.; $d_{20}^{20} = 1,6065$; $d_0^0 = 1,0759$. Avec NaOH alcoolique, il donne un ppté en écailles, sol. dans l'eau. La sol. aq. ne ppté pas les sels de Ba; elle donne un léger trouble avec les sels de Mg; avec Fe^2Cl^6 , coloration brun rouge; avec l'acétate de Pb, ppté blanc, sol. dans un excès du sel de Pb; avec $HgCl^2$, ppté jaune clair; avec $AgAzO^3$, ppté gris, noircissant rapidement. En même temps que le nitronaphtène, il se forme encore d'autres produits. — La *naphtècétone* $C^6H^{10}O$ se prépare par la réaction de l'ac. acétique glacial et de la poudre de Zn sur le nitronaphtène. Liquide transparent à odeur de menthe rappelant aussi l'odeur d'acétone; assez sol. dans l'eau; $d_0^0 = 0,9629$; $d_{20}^{20} = 0,9473$; Eb. $154^{\circ},5-154^{\circ},6$ sous 751 mm., 4; avec SO^3KH conc., donne une bouillie cristalline; paraît identique à la cétone de l'ac. pimélique de Baeyer. Az^3OH un peu fumant produit, avec la cétone, une réaction tumultueuse; il se produit un acide cristallisé fondant à $151-153^{\circ}$; l'ac. adipique fond. à $151-152^{\circ}$ (temp. mesurée avec le même thermomètre). — Le *naphténol* $C^6H^{10}OH$ se prépare par réduction de la cétone ou par l'action de AzO^3H sur l'amine. Cristaux aciculaires, F. 25° ; odeur de camphre et de moisi; sol. à la temp. ord. dans 28 p. d'eau; la sol. se trouble par la chal. de la main; une trace d'humidité empêche cet alcool de se solidifier à 25° ; Eb. $161^{\circ},5$ sous 773 mm., et $160^{\circ},5$ sous 758 mm. Ce corps a été obtenu par Baeyer en réduisant l'iodhydrine du paraglycol correspondant, mais la différence des points de solidification indique que le produit de Baeyer devait contenir des traces d'impuretés. — La *naphténamine* $C^6H^{11}AzH^2$ s'obtient par réduction du nitronaphtène. Liquide incolore, sol. dans l'eau, fume à l'air, absorbe CO^2 et donne un sel cristallisé en aiguilles; Eb. 134° sous 768 mm.; $d_0^0 = 0,88216$; $d_{20}^{20} = 0,86478$. L'auteur décrit un certain nombre de sels de cette amine, dont quelques-uns sont très remarquables. — *Benzoylnaphténamine* $C^6H^{11}AzHC^7H^5O$, produite par l'action d'un alcali et du chlorure de benzoyle sur l'amine. Corps ins. dans l'eau, peu sol. dans l'alcool faible, sol. dans l'éther et dans l'alcool absolu, d'où il cristallise en aiguilles soyeuses fusibles à $146-146^{\circ},5$. — *Naphtylène* ou *cyclohexène* C^6H^{10} , préparé avec le chlorure $C^6H^{11}Cl$ au moyen de KOH ou de la quinoléine. Liquide mobile, d'odeur particulière assez vive, commune à ses homologues;

$d_0^0 = 0,8565$; Eb. 83-84° sous 752 mm. Si l'on ajoute à une sol. alc. de ce carbure un égal vol. de SO^4H^2 concentré et qu'on refroidisse, on a une coloration jaune; les homologues donnent aussi des colorations. — *Chlorure de naphtylène* $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Cl}^2$ -1.2, produit en même temps que d'autres corps, par l'action de Cl humide sur C^6H^{10} ; Eb. 187-189°. — *Bromure de naphtylène* $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Cl}^2$, se forme par l'action sur C^6H^{10} de Br dissous dans une sol. aq. de NaBr; liquide huileux à odeur rappelant l'iodoforme; distille au-dessous de 210° avec décomposition. — *Naphtène-glycol* $\text{C}^6\text{H}^{10}(\text{OH})^2$ -1.2, isomère de la quinite de Baeyer, obtenu en oxydant le naphtylène par une sol. de MnO^+K , d'abord à 2 0/0, puis à 4 0/0. Peu sol. dans l'éther, plus sol. dans l'eau, plus encore dans l'alcool; cristallise dans l'acétate d'éthyle en écailles brillantes qui sont des tables quadrangulaires obliques; F. 99-100°; Eb. 225° sans grande décomposition. — *Hexaterpènes* C^6H^8 . Un corps de cette composition a déjà été décrit par Baeyer sous le nom de dihydrobenzène. L'auteur a obtenu deux de ces terpènes en traitant par la quinoléine les dichlorures $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Cl}^2$, bouillant à 190-192° et à 196-198°. Le premier a une odeur forte rappelant l'allylène; Eb. 82-85° sous 767 mm.; $d_0^0 = 0,8706$; $d_0^{20} = 0,853$. Il absorbe l'humidité, s'oxyde à l'air, donne, avec SO^4H^2 , une coloration rouge groseille. Avec Br en sol. dans le chloroforme, il donne un bromure cristallisé fusible à 184°. — Le second terpène ressemble au premier par l'odeur; Eb. 83-86° sous 757 mm.; $d_0^0 = 0,8650$; $d_0^{20} = 0,8463$. Ce qui le distingue surtout du premier, c'est qu'il donne, avec SO^4H^2 , une coloration violet sombre et avec Br un bromure liquide. — Lorsqu'on fait agir la quinoléine sur le mélange de $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Cl}^2$ et de $\text{C}^6\text{H}^9\text{Cl}$ obtenu par action de PCl^3 sur la naphténécétone, il se produit surtout le *chloronaphtylène* $\text{C}^6\text{H}^9\text{Cl}$; Eb. 142-143° sous 762 mm.; donne une coloration rouge avec SO^4H^2 .

Action de l'ac. iodhydrique sur le naphtène et ses dérivés. — Dans cette action il se forme relativement peu de produit normal de la réduction, de cyclohexane; la plus grande partie s'isomérise à l'état de méthylpentaméthylène, et il ne se forme que peu d'hexane normal. La quantité de méthylpentaméthylène et d'hexane n'augmente pas quand on prolonge le chauffage ni quand on élève la température, ce qui montre que le cyclohexane lui-même n'est pas altéré par HI; c'est ce que prouve l'expérience directe.

L'auteur examine encore l'action des agents oxydants sur les naphtènes, puis il établit les différences caractéristiques entre les paraffines, les naphtènes et les carbures benzéniques; un dernier

chapitre est consacré à la séparation des carbures naphéniques et des carbures saturés.

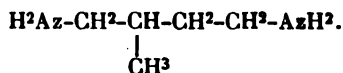
A. CORVIST.

Sur une synthèse et la constitution de l'isoprène ; W. EULER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 131-160; 17.3.98). — L'auteur, après avoir fait un historique très complet des travaux publiés sur l'isoprène, en a fait, en partant de la β -méthylpyrrolidine, une synthèse qui confirme la constitution déjà établie par la synthèse d'Ipatieff.

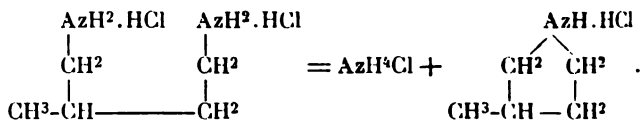
Le bromure de propylène, traité par le cyanure de potassium, fournit une dicyanhydrine qui constitue le dinitrile de l'acide pyro-

tartrique $\text{CAz}-\text{CH}-\text{CH}^{\text{CH}_3}-\text{CAz}$; ce dernier, réduit par le sodium et

l'alcool, est transformé en β -méthyltétraméthylène-diamine :

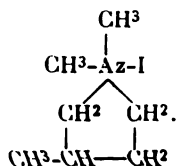


Pour obtenir, à l'aide de cette base, la β -méthylpyrrolidine, l'auteur a suivi le procédé d'Oldach (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1654); il a chauffé par petites portions le chlorhydrate de β -méthyltétraméthylènediamine, sel très caractéristique, fondant à 144-145°, qui s'est alors dédoublé en chlorhydrate d'ammoniaque et chlorhydrate de β -méthylpyrrolidine :

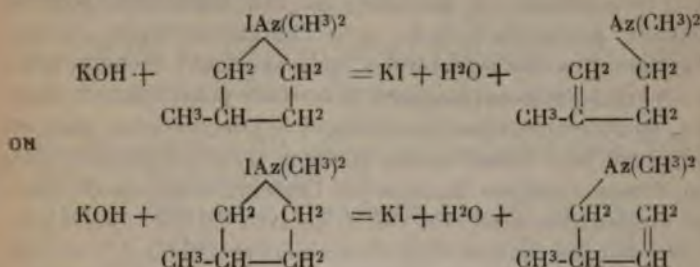


Les deux sels se subliment. Le produit obtenu est traité par la potasse, distillé dans un courant de vapeur d'eau; la couche huileuse qui surnage est purifiée en passant par l'intermédiaire de la nitrosamine que l'on décompose ensuite par l'acide chlorhydrique. Ce chlorhydrate pur fournit la base libre, pure elle-même et bouillant à 103-105°; son chloroplatinate fond à 194-195°.

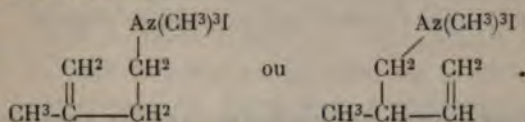
La β -méthylpyrrolidine, traitée par l'iode de méthyle en excès en solution méthylalcoolique et en présence de potasse, fournit l'io-méthylate de son dérivé méthylé :



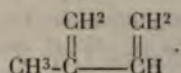
composé très hygroscopique, peu soluble dans les solutions concentrées de potasse. Quand on distille cet iodométhylate avec de la potasse en morceaux dans une petite cornue de cuivre, on obtient une base huileuse, bouillant à 112-115°, qui possède la composition de la β -méthylpyrrolidine deux fois méthylée. La réaction a dû se faire, comme dans le cas de la pipéridine et de la pyrrolidine, suivant l'un des deux schémas :



La nouvelle base fixe à son tour l'iodeure de méthyle pour donner un iodométhylate, insoluble dans l'éther, très soluble dans l'eau et l'alcool, de constitution :



Ce dernier, chauffé avec de la potasse, se dédouble à son tour, quelle que soit sa constitution, en donnant de la triméthylamine et l'hydrocarbure :



Or, cet hydrocarbure, qui bout à 33-39° et possède l'odeur de l'isoprène, se combine à l'acide hypochloreux, en donnant la dichlorhydrine d'une érythrite qui, après cristallisation dans l'éther de pétrole, fond à 80-81°, identique au produit que l'on obtient dans les mêmes conditions avec l'isoprène.

L. BOUVEAULT.

Sur quelques propriétés de l'anneau benzénique; N. MENS-CHOUTKINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 232; 1898, fasc. 3). — L'auteur continue ses recherches sur les vitesses de réaction des amines sur le bromure d'allyle et sur le bromure de méthyle. Dans le but de contribuer à la détermination des propriétés spéciales qui résultent de la structure de l'anneau benzé-

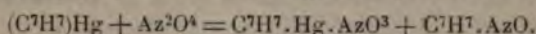
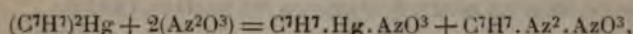
ni que, il compare, au point de vue des vitesses de réaction, l'aniline avec l'hexaméthylène-amine et l'hexylamine secondaire (en réalité l'étude directe a porté sur les pentylamines au lieu de l'hexylamine). La transformation d'une chaîne à 6 at. de C unis par des liaisons simples en anneau hexaméthylénique, ne diminue pas la vitesse de réaction, ce qui est assez inattendu. Le remplacement d'une liaison simple par une liaison éthylénique diminue la vitesse de réaction; cette vitesse est moindre pour l'allylamine que pour la propylamine, beaucoup moindre pour l'hexaméthylène-amine que pour l'aniline. Les chaînes latérales, qui s'ajoutent à la chaîne principale ouverte, diminuent toujours la vitesse; pour l'anneau benzénique, au contraire, elles l'augmentent le plus souvent, plus ou moins, suivant leur nature et leur position. Il est à remarquer que, pour les diverses anilines étudiées par l'auteur, la vitesse de réaction est toujours moindre avec CH_3Br qu'avec $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$; cette propriété des anilines constituerait un caractère spécifique de l'anneau benzénique, car, pour les amines à chaîne ouverte, c'est le contraire qui a lieu. A ce point de vue, les amines aromatiques ressemblent aux amines saturées et non aux anilines. — Pour les valeurs numériques des constantes relatives aux nombreuses amines étudiées par l'auteur, voir le mémoire original.

A. CORVSY.

Sur l'isomérisation des carbures dans les synthèses par la méthode de Friedel et Crafts; M. KONOVALOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 51, 2^e p.; 1898, t. 3). — Dans la réaction du benzène sur le chlorure d'isoamyle par la méthode de Friedel et Crafts, on obtient un amylbenzène, Eb. 188-189°; $d_0^0 = 0,8844$; $d_0^{20} = 0,86982$, qui est, comme l'ont montré les expériences de nitration, un mélange de trois isomères. Par nitration, on a obtenu un dérivé secondaire, Eb. 159-161° sous 20 mm., $d_0^0 = 1,08994$, $d_0^{20} = 1,07362$, et un dérivé tertiaire, Eb. 151-153° sous 20 mm., $d_0^0 = 1,09414$, $d_0^{20} = 1,07825$. Avec le dérivé secondaire, on a préparé une amine (Eb. 232-235°) et ses sels, et, avec le dérivé tertiaire, une autre amine (Eb. 226-227°) et ses sels. — Outre ces carbures donnant des dérivés nitrés secondaires et tertiaires, il y a encore un carbure qu'on n'a pas réussi à nitrer. A. CORVSY.

Action des oxydes d'azote sur les mercure-alcoyles; Jacob KUNZ (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1528; 27.6.98). — Action de Az_2O sur *Hy-p.-ditolyle*. — On opère à -6° , en solution chloroformique.

et on obtient un ppté blanc qu'on lave à l'eau et qu'on fait recristalliser dans le toluène. Ce composé fond à 186-187° et constitue le nitrate de Hg-p.-tolyle (61 0/0). Le chlorure correspondant fond à 232-233°. La liqueur mère du nitrate, traitée par l'eau, lui cède du nitrate de p.-tolylidiazonium (51 0/0), tandis que la solution chloroformique verte, séchée sur CaCl_2 et concentrée, abandonne d'abord du Hg-p.-ditolyle, puis du p.-nitrosotoluène, f. à 47-48°, en très petite quantité :



Action de Az^2O^4 . — On obtient du p.-nitrosotoluène (76 0/0) et du nitrate de Hg-p.-tolyle (81 0/0).

Action de AzO . — En l'absence d'air, pas de réaction.

Action de Az^2O^3 sur Hg-o.-ditolyle. — On obtient dans les mêmes conditions que précédemment un ppté blanc soluble dans l'eau, mélange de nitrates d'o.-tolylidiazonium et de Hg-o.-tolyle. Dans la liqueur chloroformique, on trouve de l'o.-nitrosotoluène f. à 72°. Le nitrate de Hg-o.-tolyle fournit un chlorure fus. à 145-146°. — Az^2O^4 et AzO réagissent comme sur le dérivé p.-tolylé.

Action de Az^2O^3 sur Hg- α -dinaphtyle. — Il se forme du nitrate de Hg-naphtyle, transformable en chlorure fus. à 187-188°, du nitrate d' α -naphtylidiazonium, fournissant, avec le naphтол β , l' α -naphthalène-azo- β -naphтол, fus. à 228-229°, et une petite quantité de produits pulvérulents, différents du nitrosonaphtalène. — Az^2O^4 fournit du nitrate de Hg- α -naphtyle et du naphталène. E. E. BLAISE.

Produits de substitution iodés de quelques alcools, aldéhydes et acides aromatiques; J. SEIDEL (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 204-206; 17.3.98). — On obtient ces différents corps en traitant les dérivés aromatiques par l'iode en solution hydroalcoolique en présence d'oxyde de mercure.

La saligénine donne un *dérivé monoiodé* en aiguilles blanches, fondant à 138°, soluble dans l'eau bouillante, et un *dérivé diiodé* en aiguilles fondant à 166°.

L'aldéhyde salicylique fournit principalement le *dérivé diiodé* fondant à 108°; sa *phénylhydrazone* fond à 167°,5, son *hydrazone* charbonne à 200° sans avoir fondu, son *oxime* se décompose à 210°; cette aldéhyde iodée se condense avec l'aniline et la p.-toluidine en donnant des aiguilles orangées, fondant dans les deux cas à 147°,5.

L'aldéhyde p.-oxybenzoïque fournit un *dérivé diiodé* en aiguilles blanches fondant au-dessus de 190° en se décomposant, dont l'*oxime* fond à 210°, la *phénylhydrazone* à 159°, l'*anilide* à 166°, la *para-crésylimine* à 190°, la *p.-nitrophénylimine* à 210°; l'o.-nitroaniline ne se condense pas.

L'aldéhyde anisique ne réagit pas sur l'iode dans les conditions susindiquées; mais on obtient un *dérivé monoiodé* en se servant d'iode et d'acide iodique; il fond à 107-108°.

La coumarine ne réagit ni dans un cas ni dans l'autre.

L. BOUVEAULT.

Ioduration d'alcools, d'aldéhydes et d'acides aromatiques; J. SEIDEL (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 495-497; 30.7.98). — Par ébullition de l'aldéhyde anisique monoiodée avec la potasse alcoolique, on obtient de l'*anisole monoiodé*, aiguilles blanches fondant à 84°, et de l'acide *3-iodanisique* fondant à 231°.

La *phénylhydrazone* de l'aldéhyde monoiodanisique fond à 106°,5-107°, son *oxime* à 129-130°, sa *phénylimine* à 107-108°.

La méthode de Kékulé (iode et acide iodique), appliquée à l'aldéhyde anisique, fournit l'acide iodanisique et le *2.4-diiodanisole* fusible à 65°,5-66°,5. L'*éther méthylique* de l'acide *3-iodanisique* fond à 95°, l'*éther éthylique* à 95°.

L'ioduration de la coumarine peut se faire, mais avec difficulté, par le procédé de L. Meyer et G. Neumann. La *monoiodocoumarine* est en aiguilles fondant à 164-165°, la *diiodocoumarine* en aiguilles fondant à 192°.

L. BOUVEAULT.

Sur les chlorures d'acétones et o.-dicétones dérivés de l'amidobenzène; T. ZINCKE (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 319-330; 22.4.98). — Ce mémoire assez étendu et très intéressant donne d'un travail de l'auteur un résumé dont toute la partie expérimentale a été complètement bannie. Le travail *in extenso* paraîtra sans doute prochainement dans les *Annales de Liebig*, comme les précédents travaux de l'auteur sur un sujet analogue (*Bull.*, t. 16, p. 1054 et 1058).

L. BOUVEAULT.

Action de l'aldéhyde benzylique sur le phénol; A. MICHAUT (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 334-336; 22.4.98). — Certains travaux de l'auteur ayant été contredits par M. Russanow (*Bull.*, t. 3, p. 554), l'auteur a repris ses expériences. Si l'on condense l'aldéhyde benzylique avec le phénol en présence d'acide sulfurique concentré en refroidissant, on obtient avec un bon rendement un dioxyntri-

phénylméthane, dont la constitution est aisée à démontrer par sa transformation en triphénylméthane au moyen de la poudre de zinc.

L'auteur maintient que la formation de ce dérivé du triphénylméthane est précédée et accompagnée de celle d'un dérivé du benzhydrol, mais il n'en donne pas la démonstration. L. BOUVEAULT.

Produits de condensation de la phloroglucine et du phloroglucide ; J. HERZIG (*Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 376-384; 27.7.98). — Quand on chauffe le dérivé triacétylé de la phloroglucine avec de l'acide sulfurique, on a des résultats différents, suivant la concentration de l'acide et la température. Avec un acide formé de volumes égaux d'acide concentré et d'eau, à la température du bain-marie, on décompose le corps primitif en acide acétique et phloroglucine pure; si l'on opère avec de l'acide formé de 2 vol. d'acide concentré et de 1 vol. d'eau à 130-140°, on ne met en liberté que les 5/6 de l'acide acétique, et l'on obtient un produit de condensation jaune.

L'auteur a constaté que les éthers de la phloroglucine subissaient des condensations analogues. La *diéthylphloroglucine* fournit un *éther acétique* fondant à 54-55°, dédoublable surtout à 100°; l'acide plus fort, à 130-140°, ne met en liberté que la moitié de l'acide acétique qu'il contient; il se fait aussi un produit de condensation jaune.

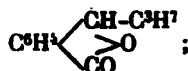
La monoéthylphloroglucine donne un *dérivé diacétylé* qui, à 130-140°, ne perd que les 3/4 de l'acide acétique primitif.

Enfin, le *phloroglucide*, produit de condensation de la phloroglucine sous l'influence de l'acide chlorhydrique sec, est un *pentaphénol* susceptible de fournir un *dérivé pentacétylé* fondant à 105-107°. Ce corps perd tout son acide acétique à 100°, mais à 130-140°, il y a aussi condensation partielle, et l'on n'obtient plus que les 4/5 de l'acide primitif.

Dans tous les cas il se forme des produits de condensation jaunes qui n'ont pas été encore purifiés. L. BOUVEAULT.

Sur la propylphthalide et sa décomposition par les alcalis ; Pietro GUCCI (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 297; 6.6.98). — L'auteur a essayé de préparer la dipropylcétone (heptane-4-one, butyronone) en traitant la dipropylphthalide par les alcalis. — Pour préparer la dipropylphthalide, il a fait réagir l'anhydride phthalique sur l'iodure de propyle en présence de poudre de Zn, mais dans cette réaction il ne se forme que la monopropylphthalide. — Le dérivé dipropylique reste donc encore à trouver. G. F. JAUBERT.

Sur la propylphthalide et sa décomposition par les alcalis. **Pietro GUCCI** (*Rendiconti dei Lincei*, t. 4, p. 215; 3.4.98). — En faisant agir sur un mélange d'anhydride phthalique et de poudre de Zn de l'iodure de propyle normal, à la temp. du B.-M., l'auteur a obtenu une huile volatile avec les vap. d'eau. Cette substance distille à 243-247 sous $H = 220$ mm. et 293-297 sous $H = 735$ mm., elle répond à la formule :



c'est donc la monopropylphthalide.

L'auteur estime que cette subst. n'est pas due à une réaction secondaire (c.-à-d. élimination d'un groupe C^3H^7 de la dipropylphthalide); en effet, l'auteur n'a pu déceler la formation de propylène. Ce dernier se produit très probablement avec formation de phthalide quand on chauffe à haute température la propylphthalide. — Soumise à la fusion alcaline, la propylphthalide donne de l'ac. benzoïque et de l'aldéhyde butyrique qui se transforme instantanément en ac. butyrique. — La propylphthalide possède une constitution analogue à celle d'une des substances isolées de l'essence de céleri par Ciamician et Silber. — En effet, la propylphthalide possède l'odeur de céleri.

G. F. JAUBERT.

Action du tétr oxyde d'azote sur les nitrosophénols; **R. Oliveri TORTORICI** (*Gazz. chim. ital.*, t. 18, I, p. 305; 6.6.98). — L'auteur a fait réagir Az^2O^4 sur les quinone-oximes dans l'espoir d'obtenir la réaction suivante :

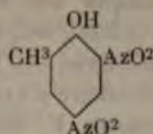


La réaction marche par contre dans un tout autre sens et il y a formation de dinitrophénols.

Nitrosophénol et tétr oxyde d'azote. — On mélange une sol. ou une suspension dans l'éther absolu, de 10 gr. de nitrosophénol avec 30 gr. d'une sol. étherée à 20 0/0 de Az^2O^4 . — Au bout de 24 h. on peut séparer, avec un rendement de 50 0/0 du dinitrophénol-

1.2.4, F. 113-114°. — Pendant la réaction, il se dégage du bioxyde d'azote.

Nitroso-orthocrocol et tétroxyde d'azote. — La réaction a lieu de la même manière que pour le nitrosophénol. Il se forme le dinitro-o.-crésol, F. 85-86 :



Nitrosothymol et tétroxyde d'azote. — Donne le dinitrothymol; F. 55°.

Nitrosocarvacrol et tétroxyde d'azote. — Donne le dinitrocarvacrol; F. 117°.

P.-nitroso-α-naphtol et tétroxyde d'azote. — Donne le dinitro-naphtol ou jaune de Martius; F. 138°. G. F. JAUBERT.

Nouveau mode de formation de l'éther de l'acide orcine-tricarbonique au moyen de l'acide acétone-dicarbonique; H. von PECHMANN et L. WOLMAN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2014; 26. 9. 98). — Cette nouvelle méthode consiste à traiter l'acide acétone-dicarbonique par une solution alcoolique saturée d'acide chlorhydrique en abandonnant le mélange 2 à 3 semaines. L'éther brut, qui renferme une forte quantité du dérivé de l'orcine, est ensuite soumis à la distillation fractionnée, l'éther de l'acide acétone-dicarbonique passe jusqu'à 176-180°, tandis que le résidu cristallise; on met l'éther de nouveau digérer avec de l'alcool saturé de gaz chlorhydrique pendant 2 à 3 semaines et l'on retire du produit de la réaction une nouvelle quantité de résidu cristallisé que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu ou dans la ligroïne bouillante; on obtient ainsi l'éther de l'acide *orcine-tricarbonique* fusible à 98°. Cet éther, abandonné deux jours avec une solution de soude caustique à 10 0/0, donne l'éther de l'acide *dioxyphényl-*

acétodicarbonique $\text{C}^6\text{H} \begin{cases} \text{CH}^3.\text{COOH} \\ (\text{COOC}^2\text{H}^5)^2 \\ (\text{OH})^2 \end{cases}$, F. 183-184°. Par saponifica-

tion à chaud, il fournit l'acide *dioxyphénylacétique* et, par l'action de l'ammoniaque, l'éther de l'acide *dioxyphénylacétamide-dicar-*

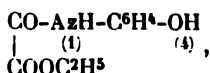
bonique $\text{C}^6\text{H} \begin{cases} \text{CH}^3.\text{CO}.\text{AzH}^2 \\ (\text{COOC}^2\text{H}^5)^2 \\ (\text{OH})^2 \end{cases}$ F. 186°.

L'acide *dioxyphénylacétamide-dicarbonique*, qu'on obtient par saponification de l'éther ci-dessus, fond à 221-222°. L'éther de

l'acide orcine-tricarbonique réagit avec la méthylamine comme avec l'ammoniaque, mais il est complètement indifférent envers la diméthylamine et l'aniline.

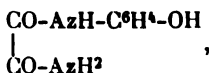
F. REVERDIN.

Action de l'éther oxalique sur les paraminophénols; A. PIUTTI et PICCOLI (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 284; 6.6.98). — *Para-oxyphényloxamate d'éthyle*. — On chauffe à 160° en tube scellé un mélange équimoléculaire d'oxalate diéthylique et de p.-aminophénol. — Crist. incolores, F. 184-185°, répondant à la formule :



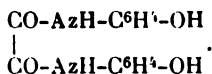
solubles dans H²O bouillante, l'ac. acétique et l'alcool. La constitution de cet éther a été établie et le chauffant à 100-105° en tube scellé, avec HCl, il y a formation de HCl de p.-aminophénol, C²O⁴H² et C²H⁵Cl.

Par saponification avec AzH³ en sol. alcoolique, il se forme la p.-oxyphényloxamide



précipité volumineux en aiguilles sétacées, F. 266° (en sublimant).

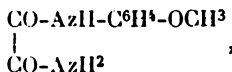
Dans la réaction de l'éther oxalique sur le p.-aminophénol, il se forme encore une autre substance, se sublimant au-dessus de 220°, qui est la di-para-oxyphényloxamide



Cette subst., chauffée à 110° en tube scellé avec 2KOH + 2C²H⁵I, donne le di-p.-éthoxyphényloxamide, F. 256-258°.

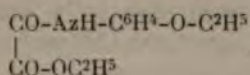
Para-méthoxyphényloxamate d'éthyle. — S'obtient en faisant réagir à 160-170° la p.-anisidine sur l'éther oxalique. — Crist. aciculaires dans H²O bouillante, F. 108-109°. — Solubles dans l'eau bouillante, l'ac. acétique et l'alcool.

Le p.-méthoxyphényloxamate d'éthyle donne avec HCl la décomposition décrite plus haut, et avec l'ammoniaque alcoolique la p.-méthoxyphényloxamide



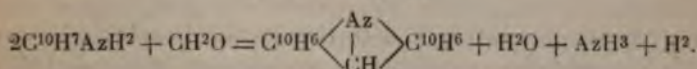
Crist. floconneux, peu solubles dans H^2O , solubles dans l'alcool, F. 241°.

Para-éthoxyphényloxamate d'éthyle. — S'obtient de la même manière que les autres éthers. Crist. dans H^2O , se présente sous forme de tables hexagonales, F. 108-110°, sol. dans l'eau bouillante, l'ac. acétique et l'alcool à chaud et répondant à la formule :

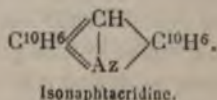
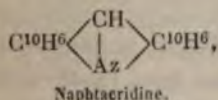


G. F. JAUBERT.

Action de la formaldéhyde sur les amines de la série naphthalénique (1^{re} partie); **Gilbert Thomas MORGAN** (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 536-554; 7.98). — Reed (*Journ. f. prakt. Ch.*, 1886, t. 35, p. 314), en faisant réagir le méthylal en présence d'acétone sur la β -naphtylamine, a obtenu la naphtacridine, F. 216°, une base $C^{21}H^{20}Az^2$, F. 202-203°, et un peu de méthyl- β -naphtoquinoléine. L'auteur a repris cette étude et fait réagir l'aldéhyde formique sur la β -naphtylamine dans des conditions variées. Il a obtenu à côté de la naphtacridine formée d'après l'équation :



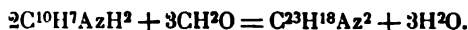
une base fusible à 225-226° et répondant à la même composition. Cette base, qu'il appelle l'*isonaphtacridine* est crist. en aig. orangées; traitée par HCl gazeux ou triturée avec HCl concentré, elle donne un chlorhydrate vert duquel on peut régénérer par les alcalis l'*isonaphtacridine*, mais si l'on fait passer un courant de HCl dans une sol. acétique ou benzénique de cette base, on obtient un chlorhydrate jaune que les alcalis décomposent en mettant en liberté la naphtacridine de Reed. Cette isomérisation se produit également quand on chauffe la base dans l'acétone ou l'acide acétique. D'autre part la transformation inverse peut être opérée en chauffant la naphtacridine avec l'amylate de sodium dans l'alcool amylique. L'auteur représente ainsi la constitution de ces bases



L'*isonaphtacridine*, chauffée avec CHI_3 en tubes scellés à 140° fournit un *iodométhylate*, F. 262-264°; l'*iodoéthylate* fond à 283-284°, mais ces deux substances sont identiques aux dérivés de la

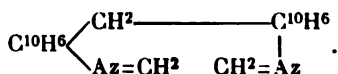
naphhtacridine qu'ils régénèrent d'ailleurs par l'action de l'ammoniaque alcoolique. Les composés de la naphhtacridine sont beaucoup plus stables, ainsi ses chlorhydrate, iodhydrate, iodométhylate et iodéthylate peuvent crist. dans l'aniline sans se décomposer.

Reed supposait la présence de l'acétone nécessaire pour la formation de la base fusible à 203° et lui attribuait la formule $C^{24}H^{20}Az^2$. L'auteur montre que cette base a pour formule $C^{23}H^{18}Az^2$ et qu'elle se forme en l'absence d'acétone et d'après l'équation :



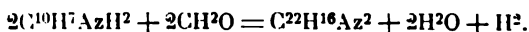
quand on fait réagir CH^2O sur la naphhtylamine en solution alcoolique, acétique ou éthérée.

Ce produit est très faiblement basique ; il crist. dans l'acide acétique sans s'y combiner. Chauffé avec l'acide iodhydrique et le phosphore à 180° en tubes scellés, il fournit de la naphhtacridine, sa constitution est vraisemblablement exprimée par la formule



d'après laquelle il serait le diméthylènediamidodinaphhtylméthane.

Enfin une quatrième substance se produit dans l'action de CH^2O sur la β -naphhtylamine d'après l'équation :



Cette base $C^{22}H^{16}Az^2$ se forme dans la proportion de 2 à 300 quand CH^2O agit sur la β -naphhtylamine en présence de HCl. Elle fond à 186-187° ; son *chlorhydrate* fond mal à 225°. Elle est insol. dans l'alcool froid, très sol. dans l'acétate d'éthyle et l'acétone.

A. VALEUR.

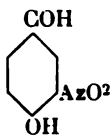
Sur la p.-amidobenzaldéhyde ; R. WALTHER et W. BRETTCHNEIDER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 535-540 ; 30.7.98). — La maison Kalle et C^{ie} de Biebrich a pris un brevet (D. R. P. n° 89,244) pour la préparation d'une nitro-p.-amidobenzaldéhyde ; la position du groupe AzO^2 dans ce nouveau corps n'étant pas déterminée, les auteurs se sont proposés de combler cette lacune.

On prépare ce dérivé nitré en dissolvant dans l'acide sulfurique concentré lap.-amidobenzylidène-aniline $AzH^2-C^6H^4-CH=Az-C^6H^5$ et ajoutant ensuite de l'acide nitrique concentré (2 mol.) en refroidissant soigneusement. On verse dans l'eau ; on obtient alors le dérivé nitré de la p.-amidobenzylidène-aniline qui, au contact

de l'eau acide, se dédouble en aniline et *aldéhyde nitramidée*; cette dernière forme de longues aiguilles jaunes fondant à 170°. Les auteurs ont constaté que le composé obtenu en suivant les indications du brevet, était, non pas un dérivé mononitré, mais un *dérivé dinitré*.

La transformation de la p.-amidobenzaldéhyde en aldéhyde p.-oxybenzoïque se fait assez aisément avec le nitrite de sodium en solution sulfurique chaude; mais le rendement n'est pas bon, à cause de la formation d'une quantité importante de résines.

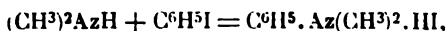
Si on fait réagir l'acide nitreux non plus en liqueur sulfurique, mais en liqueur nitrique, on obtient, avec un très bon rendement, une aldéhyde p.-oxybenzoïque nitrée, en belles aiguilles jaunes fondant à 131-133°, dont la constitution semble devoir être représentée par



car elle ne fournit pas d'indigo au contact de l'acétone et de la soude, ce qui montre que le groupe COH et le groupe AzO² ne sont pas dans la position ortho.

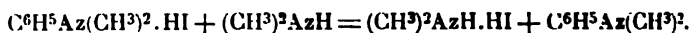
L. BOUVEAULT.

Formation de la diméthylaniline par la réaction de la diméthylamine avec le bromobenzène, l'iodobenzène ou le phénol; B. MENSCHOUTKINE junior (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 243; 1898, fasc. 3). — Les conditions dans lesquelles on obtient le meilleur résultat (*Bull.*, t. 20, p. 666) sont les suivantes : on prend 1 part. de C⁶H⁵I et 2 ou 3 p. de AzH(CH³)², que l'on chauffe en tubes scellés vers 250 ou 260° pendant 5 à 6 jours; il se dépose au fond des tubes un produit dont la quantité augmente pendant tout ce temps; il n'y a cependant pas plus de 15 0/0 de C⁶H⁵I qui est entré en réaction. Le contenu des tubes est traité par l'eau pour séparer de C⁶H⁵Br ou C⁶H⁵I et, en ajoutant à la sol. un grand excès de KOH, on sépare la diméthylaniline qui distille dans un courant de vapeur. La réaction se fait probablement de la façon suivante :

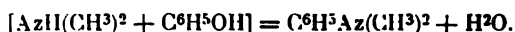


après cette première phase, par suite de la grande basicité de la diméthylamine, l'iodhydrate de diméthylaniline forme de l'iodhy-

drate de diméthylamine, et la diméthylaniline est mise en liberté :



On chauffe pendant 84 heures, à 250°, un mélange de 1 p. de phénol et 1 p. de diméthylamine; après réaction, on évapore l'excès de $\text{AzH}(\text{CH}^3)^2$ en chauffant à 60°; puis on ajoute un grand excès de NaOH et l'on distille dans un courant de vapeur la diméthylaniline formée. Il est probable qu'il se forme une combinaison de phénol et de diméthylamine $[\text{AzH}(\text{CH}^3)^2 + \text{C}^6\text{H}^5\text{OH}]$ qui se décompose ensuite avec formation d'eau et de diméthylaniline :

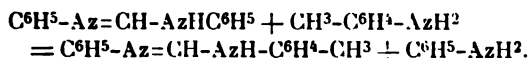


A. CORVISY.

Sur les sels haloïdes de la méthylaniline et de la diméthylaniline ; B. MENSCHOUTKINE junior (*Journ. Soc., phys. chim. R.*, t. 30, p. 251; 1898, fasc. 3). — On croit généralement que les sels de méthylaniline et de diméthylaniline sont incristallisables; cela n'est pas exact. — Une sol. aq. sirupeuse de *chlorhydrate de diméthylaniline* $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}(\text{CH}^3)^2.\text{HCl}$, abandonnée dans l'exsiccateur, a cristallisé au bout de 10 mois sous forme de longues lamelles. Faisant passer un courant de HCl sec dans une sol. de diméthylaniline dans le benzène, le sel cristallise par refroidissement. Pour purifier le sel, on le dissout dans le benzène bouillant, d'où il se dépose par refroidissement en agrégats plumeux de cristaux blancs de neige, fusibles à 85°; des traces d'humidité abaissent le point de fusion. — Le *bromhydrate de diméthylaniline* $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}(\text{CH}^3)^2.\text{HBr}$ s'obtient et se purifie de la même façon que le précédent, auquel il ressemble; F. 75°. — L'*iodhydrate* $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}(\text{CH}^3)^2.\text{HI}$ cristallise plus facilement; HI et $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}(\text{CH}^3)^2$ n'ont pas besoin d'être desséchés avec autant de soin; les cristaux sont assez gros et semblent être des octaèdres; F. 112°. Ce sel ne se liquéfie pas à l'air, mais il se décompose facilement à la lumière et brunit par dégagement d'iode. La décomposition de $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}(\text{CH}^3)^2.\text{HI}$ par KOH, fournit la base beaucoup plus pure que les autres procédés; F. 25; Eb. 192°, 5 sous 761 mm.; $d_{18}^{18} = 0,1580$. Le *chlorhydrate de méthylaniline* $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}(\text{CH}^3).\text{HCl}$ [préparé récemment par Scholl et Escalas (*Bull.*, t. 20, p. 255)] s'obtient en cristaux blancs, déliquescents à l'air humide, fusibles à 121-122°. — Le *bromhydrate de méthylaniline* $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}(\text{CH}^3).\text{HBr}$ s'obtient en faisant passer HBr sec dans une sol. benzénique de $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}(\text{CH}^3)$; F. 98°, non déliquescent à l'air. — L'*iodhydrate* n'est pas déliquescent à l'air, mais il jaunit à la lumière; F. 121°.

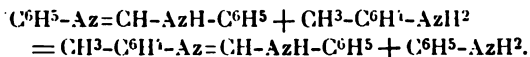
A. CORVISY.

**Sur les méthénylphénylcrésylamidines isomères ; O. ZWIN-
GENBERGER et R. WALTHER** (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 209-
233; 22.4.98). — La méthyldiphénylamidine traitée à 100° par la
p.-toluidine donne naissance à une amidine mixte, suivant le
schéma :

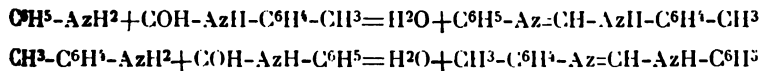


La *méthénylphényl-p.-crésylamidine* cristallise dans la ligroïne
bouillante en aiguilles fondant à 120°, son *chloroplatinate* est en
lamelles d'un jaune d'or fondant à 213°, le *picrate* fond à 178°. La
p.-toluidine, base plus forte que l'aniline, a donc déplacé cette
dernière. Si la plus grande alcalinité de la base a une influence
dans la réaction, la réaction inverse doit se passer ; si l'on traite la
méthényl-di-p.-crésylamidine par le chlorhydrate d'aniline, l'ani-
line doit prendre la place de la p.-toluidine qui se combinera à
l'acide chlorhydrique ; c'est, en effet, ce qui arrive. La réaction se
fait au bain-marie en solution alcoolique. La *méthényl-p.-crésyl-
phénylamidine* $\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-Az=CH-AzHC}^6\text{H}^5$, isomère de la précé-
dente, cristallise dans l'alcool en beaux prismes fondant à 132° ;
elle est beaucoup moins soluble dans le pétrole que son isomère.
Son *chloroplatinate* fond à 127° et son *picrate* à 209°.

Il reste à établir que les deux réactions se font bien suivant les
schémas que nous avons indiqués, et non pas suivant :



ce qui conduirait à intervertir nos constitutions. Espérant le démon-
trer, les auteurs ont fait réagir la formo-p.-toluide sur l'aniline et
la formanilide sur la p.-toluidine en présence d'oxychlorure de
phosphore ; on devait avoir les deux réactions :



La première réaction devait conduire à l'isomère fondant à 120°,
et la seconde à celui fondant à 132° ; or, on a obtenu des résultats
inattendus. La première réaction a fourni un *troisième isomère*
fondant à 98°, dont le *chloroplatinate* fond à 207° et le *picrate* à
196°, et la seconde réaction, un *quatrième isomère* fondant à
104°, dont le *chloroplatinate* fond à 218° et le *picrate* à 193°. De
plus, le corps fondant à 198°, maintenu longtemps en solution dans
le pétrole bouillant, se transforme dans celui qui fond à 104°.

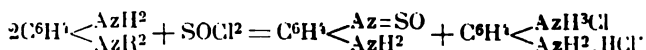
L'auteur a d'ailleurs constaté que, en traitant le formiamide par l'aniline en présence de l'oxychlorure de phosphore ou l'orthorhodate d'éthyle par l'aniline, on obtenait, dans tous les cas, la même *méthényldiphénylamidine* fondant à 135°.

Cette dernière, traitée par l'o.-toluidine, n'est pas modifiée, cette base étant plutôt plus faible que l'aniline. La *méthényl-di-o.-crésylamidine* fond à 129°; chauffée avec le chlorhydrate d'aniline, elle ne donne aucune réaction; mais avec l'aniline, elle se transforme partiellement en *méthényl-o.-crésylphénylamidine* qui fond à 98-99°. Quand on traite la formo-o.-toluide par l'aniline, on obtient la même *méthényl-o.-crésylphénylamidine* fondant à 99-100°, tandis que la formanilide, chauffée avec POCl_3 et l'o.-toluidine, conduit à un isomère qui fond à 109-110°; les auteurs ont d'ailleurs remarqué que le corps fondant à 100°, longtemps maintenu en ébullition avec du pétrole, se transforme dans celui qui fond à 110°.

L'iodure de méthyle et l'iodure d'éthyle ne permettent pas d'obtenir de dérivés méthylés ou éthylés en partant de la méthényldiphénylamidine, l'anhydride acétique, le chlorure de benzoyle ne donnant pas les dérivés correspondants, mais des produits d'altération.

L. BOUVEAULT.

Sur quelques combinaisons thionyliques des p.-phénylènediamines substituées; A. FRANCKE (*D. ch. G.*, t. 34, p. 217; 26.9.98). — Buntrock a montré qu'en faisant réagir le chlorure de thionyle sur la p.-phénylène-diamine en solution dans le benzène, on obtient la *thionyl-p.-phénylènediamine* $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{Az}=\text{SO} \\ \text{Az}=\text{SO} \end{smallmatrix}$ et Michaelis et Petow qu'il se forme comme produit secondaire la combinaison $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{Az}=\text{SO} \end{smallmatrix}$. L'auteur a obtenu facilement les dérivés correspondants des phénylène-diamines substituées de la formule $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{AzR}^2 \end{smallmatrix}$ par l'action du chlorure de thionyle sur ces amines :

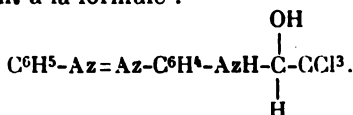


Ces thionylamines sont en cristaux rouge foncé, avec des reflets verdâtres; elles sont plus stables que les mono et dithionylphénylènediamines; l'eau ne les décompose qu'à la longue; elles se dissolvent dans les acides en se décomposant et fournissent, par l'action de HCl sec sur leur solution dans le benzène ou dans l'éther,

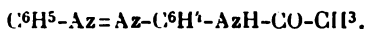
des chlorhydrates que l'eau décompose. Elles se transforment à l'air en acides thionamiques. L'auteur a préparé et décrit dans son mémoire la *thionyl-p.-amidodiméthylaniline* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{Az}=\text{SO} \\ \text{Az}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix}$ F. 72°, la *thionyl-p.-amidodiéthylaniline* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{Az}=\text{SO} \\ \text{Az}(\text{C}^2\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix}$ F. 36°, la *thionyl-p.-amidobenzylaniline* F. 94°, ainsi que la *thionyl-amido-diphénylamine* et la *thionyl- α -amidodinaphtylamine*. Il a également étudié les produits de transformation de quelques-unes de ces bases.

F. REVERDIN.

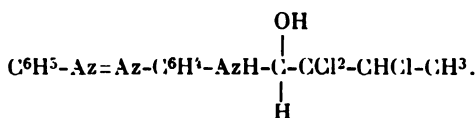
Sur quelques dérivés de l'amino-azobenzène; Mario BETTI (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 241; 6.6.98). — *Chloralamino-azobenzène*. — S'obtient en chauffant au B.-M des quantités équimoléculaires d'amino-azobenzène et de chloral. en sol. alcoolique. — Le produit crist. dans l'éther de pétrole donne des crist. jaunes, F. 127°, répondant à la formule :



Ce dérivé, sous l'action de l'anhydride acétique élimine du chloral avec formation d'acétamino-azobenzène



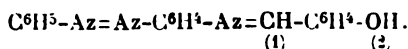
Butyl-chloralamino-azobenzène. — A été préparé par le même procédé. Cristaux orangés, F. 96-97°, répondant à la formule :



Furylamino-azobenzène. — Ce produit se forme avec élimination d'eau quand on chauffe longtemps au B.-M. un mélange d'amino-azobenzène et de furfurol. — Crist. dans l'alcool en crist. grenats, F. 129-130°, répondant à la formule :



Salicylidène-amino-azobenzène. — Paillettes rouge foncé, formées avec élimination de H^2O , F. 155°, répondant à la formule :

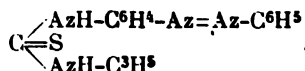


Formylamino-azobenzène. — Se forme en chauffant au réfrigérant ascendant un mélange d'éther formique et d'amino-azobenzène. — Crist. dans l'alcool en paillettes jaunâtres, F. 162°, répondant à la formule :



Il y a donc élimination d'une mol. d'alcool.

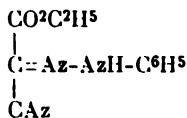
Sulfo-urée de l'allylamino-azobenzène. — S'obtient en faisant agir le sénévol allylique sur l'amino-azobenzène. Cristaux jaunes, F. 133-134°, répondant à la formule :



L'auteur déduit de ces exemples que l'amino-azobenzène, quoique de structure plus compliquée, réagit néanmoins comme une autre amine aromatique.

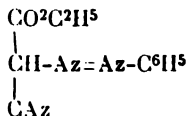
G. F. JAUBERT.

Sur le benzène-azocyanacétate d'éthyle; H. WEINBACH (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 206-208; 17.3.98). — Dans un précédent travail, Krückeberg (*Bull.*, t. 12, p. 1398) a décrit deux combinaisons isomères formées dans l'action du chlorure de diazobenzène sur le cyanacétate d'éthyle. Ces deux combinaisons sont l'une et l'autre des hydrazones de constitution :



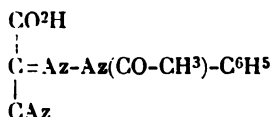
et transformables l'une dans l'autre. Krückeberg croit à une stéréoisomérisie. Au contact de la potasse, ces deux combinaisons donnent un sel qui, traité en solution dans l'eau froide, par un courant d'acide carbonique, fournit l'une des deux combinaisons primitives, de couleur jaune, fondant à 82°, la combinaison β . Si, au contraire, on opère le traitement par l'acide carbonique en solution hydroalcoolique et à la température de 60° environ, on obtient un nouveau corps isomère, en beaux cristaux rouges et fondant à 84°.

Ce produit est, non pas une hydrazone, comme les précédents, mais un azoïque mixte :



Il n'est nullement altéré par le chlorure d'acétyle; maintenu en fusion pendant quelque temps, il se transforme dans un quatrième isomère fondant à 118°.

Au contraire, les deux hydrazones réagissent sur le chlorure d'acétyle en donnant chacune un mélange des deux mêmes dérivés acétylés isomères. On peut les séparer l'un de l'autre par cristallisation dans l'acétone; le *moins soluble* est en aiguilles blanches fondant à 158°, le plus soluble en tables quadratiques fondant à 166°. Saponifiés par la soude à froid, ces deux isomères fournissent un seul et même acide.



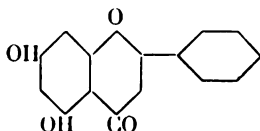
qui fond à 210° et que l'ammoniaque transforme dans l'amide correspondante.

L. BOUVEAULT.

Dérivés azobenzéniques de quelques matières colorantes jaunes naturelles : apigénine, chrysine, morin, euxanthone et pentisin; Arthur George PERKIN (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 666; 1898). — L'auteur étudie les dérivés disazobenzéniques de quelques substances du groupe de la flavone et de la xanthone.

Apigénine. — Son dérivé disazobenzénique a été déjà décrit; l'auteur a acétylé ce composé : le dérivé *acétyldisazobenzénique* cristallise en aig. orangées, insol. dans les alcalis; chauffé rapidement il fond à 277-280°; au contraire, si on élève lentement la température, la fusion a lieu à 266-268°. Ce composé répond à la formule $\text{C}^{15}\text{H}^7\text{O}^5(\text{C}^6\text{H}^5\text{O})_2(\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2)^2$, il démontre la présence d'un OH libre dans la disazobenzèneapigénine et de trois par conséquent dans l'apigénine.

Chrysine. — Kostanecki (*Ber.*, 1893, t. 26, p. 2901) a démontré pour la chrysine la formule suivante :



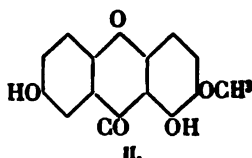
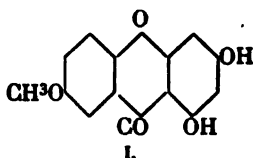
Ce composé donne un *dérivé disazobenzénique* fusible à 251-252° en se décomposant, et qui n'étant pas susceptible d'être acétylé, ne contient point par conséquent d'oxhydryle. Ce fait appuie la for-

mule de constitution donnée pour l'apigénine par l'auteur, qui la considère comme une oxychrysine.

Morin. — Le morin donne également un dérivé disazobenzénique et celui-ci est susceptible d'être acétylé.

L'euxanthone fournit un dérivé disazobenzénique fusible à 245-250° en se décomposant, insoluble dans les alcalis dilués froids mais donnant par l'action de l'anhydride acétique la *diacétyldione benzène-euxanthone* $C^{12}H^4O^4(C^2H^3O^2)^2(C^6H^3Az^2)^2$ f. à 197-199°. Ce comp. renferme donc comme l'euxanthone elle-même deux hydroxyles libres.

La *gentisine* est une méthoxygentisénine; sa constitution est représentée par l'une des formules

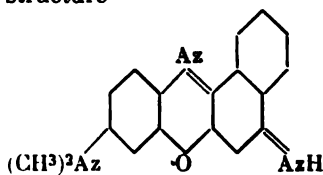


Elle donne un dérivé disazobenzénique fusible à 251-252° en se décomposant; ce composé fournit un dérivé acétylé f. à 218-220°.

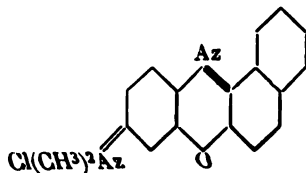
Le dérivé disazobenzénique contient donc comme la gentisine elle-même 2OH libres. Ce fait montre que la formule II est seule exacte. En effet le corps I devrait donner un dérivé disazobenzénique qui n'aurait pas d'oxhydrile acétylable comme c'est le cas pour la chrysine.

A. VALEUR.

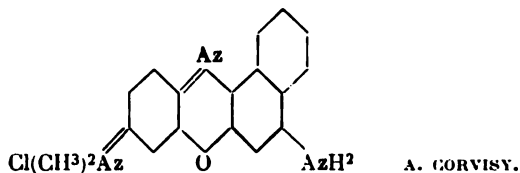
Sur la structure du bleu de Nil et sa relation avec le bleu Meldola; V. SCHAPOSCHNIKOF (*Journ. Soc. phys. chim., R.*, t. 30, p. 125; 1898, fasc. 2). — La plupart des auteurs attribuent au bleu de Nil la structure



le considérant comme un dérivé imidé du bleu Meldola.



Dans son *Traité des matières colorantes*, Lefèvre invoque à l'appui de cette opinion ses propres observations, non encore publiées, d'après lesquelles le bleu de Nil serait incapable d'être diazoté. Ceci est inexact, car le bleu de Nil est facilement diazoté dans les conditions suivantes : la sol. jaune brun de ce pigment dans SO^4H^2 conc. est étendue d'eau jusqu'à ce que la couleur verte apparaisse bien nettement ; on la refroidit et on y ajoute la quantité nécessaire de AzO^2Na ; le composé diazoïque formé donne une sol. violette que l'on verse dans un volume double d'alcool ; la sol. alc. a une teinte d'un violet bleuâtre et donne toutes les réactions du bleu Meldola ; avec SO^4H^2 conc., sol. verte passant au bleu violet par dilution ; les alcalis précipitent une base jaune brun. — En outre, le bleu Meldola, chauffé avec AzH^3 en sol. alcoolique, reforme le bleu de Nil. L'action des amines grasses ou aromatiques sur le bleu Meldola a déjà été étudiée (Hirsch et Kalschof, Nietzki et Bossi), mais la relation entre les deux pigments n'a pas encore été établie. La formule du bleu de Nil doit donc être



Caractéristique des principales matières colorantes ; Giuseppe TEYXEIRA (*Boll. chim. Farm.*, t. 37, p. 164 ; 15.3.98). — Tableau des principales matières colorantes artificielles dérivées du goudron de houille.

G. F. JAUBERT.

L'emploi de la réaction de Simon pour la recherche de la phénylhydrazine ; Enrico RIMINI (*Ann. di Farmacolog.*, p. 102 ; 3.98). — La réaction de L. Simon (*C. R.*, t. 126, p. 483) pour la recherche de la phénylhydrazine au moyen de la triméthylamine, du nitroprussiate de sodium et de NaOH , ressemble fort à celle indiquée par l'auteur pour la recherche de l'aldéhyde formique. L'auteur a donc cherché si la réaction de Simon n'est pas due à l'emploi de triméthylamine impure. En effet, la triméthylamine donnant la réaction de Simon, distillée après acidification avec les vap. d'eau, fournit un distillatum donnant, lui aussi, la même réaction, tandis que de la triméthylamine, chimiquement pure, préparée au moyen du sel, ne donne plus la réaction précitée.

L'auteur en déduit que la réaction de Simon n'est pas due à la triméthylamine, mais à l'aldéhyde formique qu'elle contient à l'état impur.

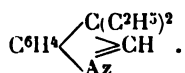
G. F. JAUBERT.

Sur la p.-oxyphénylhydrazine ; J. ALTSCHUL (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 201-204; 17.3.98). — Dans un précédent mémoire (*Bull.*, t. 8, p. 1266), l'auteur a indiqué la préparation d'un certain nombre de phénylhydrazines substituées dans le noyau. Pour obtenir le chlorhydrate de ces hydrazines, il décomposait le sulfonate correspondant par l'acide chlorhydrique alcoolique, l'acide chlorhydrique aqueux conduisant seulement à l'acide sulfonique libre.

Dans le cas de la p.-oxyphénylhydrazine, cette précaution devient inutile; on obtient dans les deux cas le *chlorhydrate* qui est très soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. Le *dérivé nitrosé* correspondant est en petits cristaux qui se décomposent sans fondre.

L. BOUVEAULT.

Sur la méthylation des indols ; G. PLANCHER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1488; 27.6.98). — Par action respective des iodures de méthyle et d'éthyle sur le méthylcétol, on obtient deux séries de bases homologues dont les premiers termes ont pour formules $C^{12}H^{15}Az$ et $C^{15}H^{21}Az$. Ces bases ont été considérées par Fischer comme des trialcoldihydroquinoléines. L'iodure d'éthyle donne en outre une base $C^{13}H^{17}Az$ d'où dérive, par oxydation, un acide $C^{13}H^{15}AzO^2$ qui perd CO^2 et se transforme en la base :

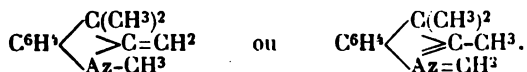


La base $C^{13}H^{17}Az$ doit donc être considérée non comme une diéthylidihydroquinoléine, mais comme un dérivé indolique. Ces faits ont conduit l'auteur à admettre pour les autres bases une formule indolique. On obtient d'ailleurs le composé $C^{15}H^{21}Az$ par action de l'iodure d'éthyle sur la base $C^{13}H^{17}Az$ et sa formation peut être exprimée par la formule suivante :

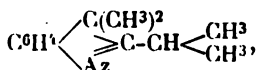


D'autre part, Brunner (*Bull. Soc. chim.*, t. 20, p. 604) a réalisé la synthèse de la base $C^{12}H^{15}Az$ à partir de la méthylphénylhydra-

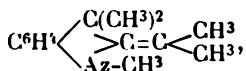
ne de la méthylisopropylcétone, ce qui permet de lui attribuer les formules :



La condensation de la phénylhydrazone de la diisopropylcétone conduit l'auteur lui-même au composé



où dérive par méthylation la base



lenticule à celle qu'ont obtenue Zatti et Ferratini en méthylant à nouveau la base $\text{C}^{13}\text{H}^{15}\text{Az}$ et qu'on avait considérée comme une entaméthylidihydroquinoléine.

Les nouvelles formules ne concordent cependant pas avec toutes les propriétés de ces bases et l'auteur se réserve de poursuivre cette étude. Aux bases du type $\text{C}^6\text{H}_5 \begin{array}{l} \diagup \text{CR}^2 \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} > \text{C} = \text{CH}^2 \\ \text{AzR} \end{array}$, il donne le

nom d'alcoylénindolines, et à celles qui répondent au schéma $\text{C}^6\text{H}_5 \begin{array}{l} \diagup \text{CR}^2 \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} > \text{C} - \text{R} \\ \text{Az} \end{array}$, celui d'indolénines.

Par réduction des indolénines, on obtient en outre des corps considérés autrefois comme des tétrahydroquinoléines; ce sont les indolines.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Oxydation de la $\beta\beta$ -diéthyl- α -méthylindoline.* — L'oxydation est effectuée à froid au moyen de MnO_4K à 2 0/0. On épuise à l'éther et purifie par entraînement à la vapeur d'eau. La base obtenue donne un picrate fusible à 189-190°, point de fusion identique à celui du picrate de $\beta\beta$ -diéthyl- α -méthylindolénine. — La $\alpha\beta\beta$ -triméthylindoline donne de même l'indolénine correspondante. Son picrate fond à 158° et crist. en aiguilles jaunes. La base libre est incolore et possède une odeur piquante analogue à celle du safran.

Condensation de la phénylhydrazone de la méthylisopropylcétone. — Elle a été effectuée au moyen de ZnCl_2 en solution alcoolique à chaud et dans un courant d'hydrogène. On additionne

d'HCl à 2 0/0 et on obtient ainsi un sel double qui cristallise en prismes fus. à 225°, $(C^{11}H^{13}Az)^2ZnCl^2$. Celui-ci, traité par la potasse fournit une base bouillant à 227-229° identique à celle que donne l'oxydation de l' $\alpha\beta$ -triméthylindoline.

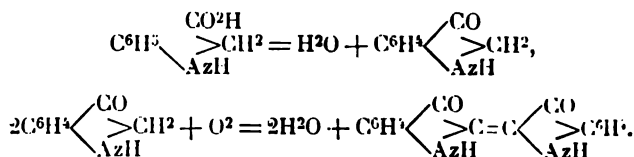
Action de l'iodure de méthyle sur la triméthylindolénine. — La réaction qui commence déjà à froid est terminée à chaud. L'iodométhylate obtenu cristallise dans l'alcool en prismes ou feuillets incolores, fusibles à 253° avec décomposition. Ce corps est l'iodhydrate de $\beta\beta$ -Az-triméthyl- α -méthylindolénine. La base libre donne un picrate f. à 148°.

La méthylphénylhydrazone de la méthylisopropylcétone donne par condensation à froid au moyen du chlorure de zinc un sel double qu'on précipite au moyen de l'éther. Traité par la potasse, il fournit la $\beta\beta$ -Az-triméthyl- α -méthylindolénine dont le picrate fond à 148°.

La phénylhydrazone de la diisopropylcétone se condense de même en donnant l' α -isopropyl- $\beta\beta$ -diméthylindolénine qui crist. dans l'éther de pétrole en prismes incolores fusibles à 80°. — Cette base, traitée par l'iodure de méthyle fournit un iodométhylate cristallisant en prismes et fusible à 185°, identique à l'iodhydrate de l' α -isopropylidène- $\beta\beta$ -Az-triméthylindoline. Cependant, le composé obtenu par Zatti et Ferratini fond à 173°; mais les picrates et les sels d'or possèdent respectivement les mêmes points de fusion : 148 et 150°.

E. E. BLAISE.

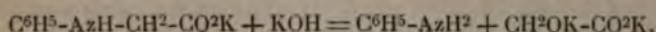
Sur la synthèse de l'indigo de Heumann; W. HENTSCHEL (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 198-200; 17.3.98). — On obtient de l'indigo, d'après Heumann, en fondant le phénylglycocolle à 260° avec le double de son poids de potasse, dont on peut remplacer le tiers ou le quart par de la chaux. Il faut opérer la fusion à l'abri de l'air; on reprend ensuite par l'eau et on abandonne à l'action oxydante de l'air. La réaction se fait suivant les schémas :



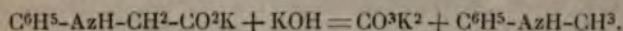
En opérant comme l'indique Heumann, l'auteur n'a obtenu qu'un rendement de 11,5 0/0 de la théorie; il a trouvé qu'on l'améliorerait sensiblement en faisant bouillir avec la chaux les eaux-mères d'où s'est déposé l'indigo, filtrant, concentrant et recommençant

la fusion. Ce fait est dû à ce qu'une portion importante du phénylglycolle avait été inaltérée; l'auteur a pu, en effet, le retrouver dans les eaux-mères.

Il se dégage dans la fusion une notable quantité d'aniline; l'auteur avait d'abord supposé qu'elle se formait par une réaction secondaire



mais la présence du glycolate de potasse n'a pu être démontrée; il serait aussi possible que le rendement fût diminué par suite d'une autre réaction secondaire.



La présence de la méthylamine n'a pu être clairement démontrée en présence de celle de l'aniline.

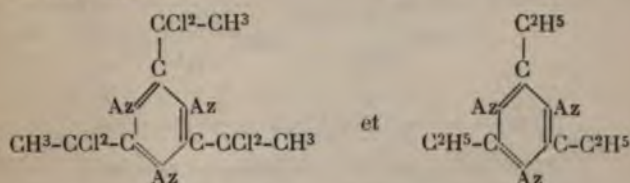
L. BOUVEAULT.

Sur la préparation de la β - γ -diphénylquinoxaline; T. WOLFF (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 546-547; 30.7.98). — Hinsberg et König ont préparé l' α - β -diphénylquinoxaline par condensation de l' α -phénylènediamine et du benzile; elle fond à 124°; P. Fischer a obtenu le même corps par condensation avec la benzoïne, grâce à l'action oxydante de l'air.

Les auteurs ont obtenu un bon rendement, en traitant le benzile par le chlorhydrate d' α -phénylènediamine à 105-110°; le produit obtenu est en belles aiguille blanches fondant à 125-126°.

L. BOUVEAULT.

Dérivés de la triazine symétrique; J. TROEGER et V. HORNUNG (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 357-365; 4.6.98). — R. Ott. et K. Voigt ont démontré que l' α -dichloropropionitrile solide était un composé tripolymérisé, qui par réduction donne le *triéthylcyanidine* (triéthyltriazine), ces deux corps ayant respectivement les deux constitutions :



Les auteurs ont tenté de remplacer ces atomes de chlore par du soufre, et pour cela ils ont fait réagir le sulfhydrate de potassium

en solution alcoolique; ils ont obtenu un produit dans lequel 4 atomes de chlore ont été remplacés par 2 de soufre, et les deux derniers par un atome d'oxygène ($\text{CH}^3\text{-CS-C=Az}$)²($\text{CH}^3\text{-CO-C=Az}$).

L. BOUVEAULT.

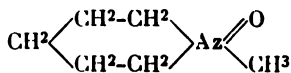
Oxydation des hydrazoximes; G. PONZIO (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 37, p. 160-173; 17.3.98). — Ce travail, publié également dans la *Gazetta chimica*, a été déjà extrait dans le *Bulletin* (t. 20, p. 727).

L. BOUVEAULT.

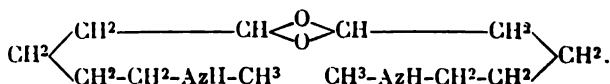
Action de l'eau oxygénée sur les Az-alcoylpipéridines; W. WERNICK et R. WOLFFENSTEIN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1553; 27.6.98). — D'après Merling, l'action de H_2O_2 sur l'Az-méthylpipéridine conduirait à l'oxypipéridine $\text{C}^7\text{H}^{10} > \text{AzCH}^3\text{OH}$. Les auteurs ont constaté que ce corps, chauffé à 200° avec HCl saturé à 0° se transformait à nouveau en Az-méthylpipéridine. Ils ont d'autre part soumis l'Az-éthylpipéridine (30 gr.) à l'action de H_2O_2 à 3 0/0 (450 gr.) jusqu'à destruction complète de celle-ci (environ 8 jours). On obtient ainsi un corps cristallisé, extrêmement hygroscopique, qui ne réduit ni la liqueur de Fehling ni les solutions argentiques. Picrate presque insoluble dans H_2O , f. à $142\text{-}144^\circ$. Bromhydrate crist. $\text{C}^7\text{H}^{15}\text{AzO.HBr}$, perdant HBr au-dessus de 55° . Iodhydrate $\text{C}^7\text{H}^{15}\text{AzO}^{1/2}\text{HI}$ fus. à 95° , transformable en sel neutre $\text{C}^7\text{H}^{15}\text{AzOHI}$. La base ne donne pas de chloroplatinate. L'iodhydrate chauffé pendant 5 heures à 220° avec HCl sat. à 0° se transforme en l'Az-éthylpipéridine génératrice.

Les oxybases, chauffées dans un courant d'HCl se décomposent avec explosion entre 180 et 130° ; il se forme un peu de chlorure d'éthyle ou de méthyle, suivant le cas, et les bases primitives sont régénérées.

De la facile décomposition des oxybases, avec perte d'oxygène, il résulte que l'atome d'oxygène doit être faiblement lié à la molécule. Deux formules sont possibles :



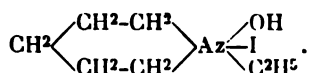
et



La première est seule acceptable, car les oxybases ont un poids moléculaire simple et ne se combinent ni au chlorure de benzoyle

ni au chlorure benzènesulfonique. Traitées par AzO^3H , elles ne donnent pas de dérivé nitrosé mais perdent leur atome d'O en régénérant la base primitive. L'action des réducteurs (SO^2 , $\text{Zn} + \text{HCl}$) conduit au même résultat.

Les oxybases déplacent l'iode des iodures, mais leurs sels ne possèdent plus cette propriété, ce qu'on peut expliquer en représentant, par exemple, l'iodure d'oxyde d'éthylpipéridine de la manière suivante :



La décomposition des oxybases peut aussi s'effectuer avec explosion par simple élévation de température; l'oxyde d'Az-méthylpipéridine donne de l'Az-méthylpipéridine. Avec l'oxybase éthylée, la décomposition se produit vers 142° et on obtient de l'éthylène, de la δ -aminovaléraldéhyde et de l'Az-éthylpipéridine.

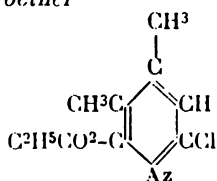
On sait que les pipéridines secondaires, traitées par H^2O^2 ouvrent leur chaîne avec formation de δ -aminoaldéhydes; on peut réunir cette réaction à la précédente en admettant que dans ce cas l'oxybase d'abord formée, telle que $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \text{Az} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$ est instable

et se transforme en $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-AzH}^2 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{-CHO} \end{array}$.

E. E. BLAISE.

Production de quelques acides chloropyridinocarboniques;
J. Norman COLLIE et W. Lean (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 588; 7.98).

— Les homologues de la pyridine ne peuvent pas être transformés en acides pyridinocarboniques correspondants par oxydation, mais si ces homologues sont chlorés dans le noyau pyridique, cette oxydation peut être réalisée. Les auteurs se sont appuyés sur ce fait pour préparer quelques acides chloropyridinocarboniques. Le point de départ a été l'oxylutidinecarboxylate d'éthyle, obtenu en condensant sous l'influence de HCl le β -amidocrotonate d'éthyle. L'oxylutidinecarboxylate d'éthyle a été chauffé à 180° avec PCl_5 ; on obtient ainsi un *chloroéther*

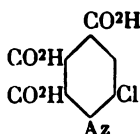


bouillant à $288\text{-}290^\circ$ (corr.). Hydrolysé par la potasse concentrée et

bouillante, cet éther fournit l'*acide correspondant* qui, après crist. dans l'eau chaude, fond à 148° (corr.) et se décomp. vers 190°.

Le chlorolutidinecarboxylate d'éthyle oxydé à la température de l'ébullition, au moyen du permanganate de potassium, fournit un mélange de deux acides qu'on sépare en utilisant les solubilités différentes des acides eux-mêmes dans l'acétate d'éthyle; on obtient ainsi un acide moins soluble, F. 212° (corr.) et un plus soluble F. 169° (corr.).

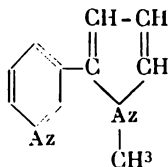
Le premier est l'acide *chlorocarbocinchomérique*



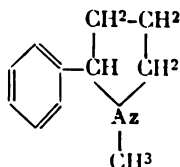
il crist. avec $2H_2O$; le second est l'*éther monoéthylique* du précédent. Réduit par $Sn + HCl$ l'acide chlorocarbocinchomérique fournit l'acide cinchomérique.

A. VALEUR.

Sur l'hydrogénation de la nicotyrine; Amé PICTET et P. CREPIEUX (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2018; 26.9.98). — Les auteurs ont établi antérieurement la constitution de la nicotyrine, premier produit d'oxydation de la nicotine :



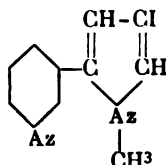
Nicotyrine.



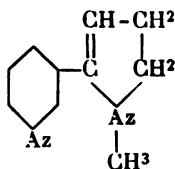
Nicotine.

Ils ont cherché depuis à transformer la nicotyrine en nicotine et il s'agissait pour cela d'introduire 4 at. d'H dans le noyau pyrrolique de la nicotyrine, sans en introduire dans le noyau pyridique. Ils sont arrivés à résoudre partiellement ce problème, c'est-à-dire à introduire 2 at. d'H, non pas directement par réduction d'une moitié de la molécule, ce qui n'a pas été possible, mais en mettant à profit le fait que les dérivés du pyrrol ont la propriété de pouvoir être substitués par l'iode en solution alcaline, tandis que ceux de la pyridine restent inattaqués; de cette manière, le noyau pyrrolique devient plus facile à réduire que le noyau pyridique. Ils ont

l'on préparé la *iodnicotyrine*, pour laquelle on peut admettre la formule



En traitant ce composé par le zinc et l'acide chlorhydrique, non seulement l'iode est remplacé par l'hydrogène, mais il y a encore addition d'une molécule d'hydrogène et l'on obtient une base biacide, tertiaire, la *dihydronicotyrine*, qui ressemble beaucoup à la nicotine, à laquelle elle n'est cependant pas identique. Elle possède sans doute la formule suivante :



Les auteurs se proposent de chercher à transformer cette base en nicotine soit par réduction directe, soit par introduction de 2 at. d'halogène dans la nicotyrine et hydrogénation subséquente. Ils décrivent les propriétés de la iodnicotyrine et de la dihydronicotyrine et d'un certain nombre de leurs sels. La dihydronicotyrine paraît être dans la même relation avec la nicotyrine et la nicotine que la pyrroline avec le pyrrol et la pyrrolidine. Ces deux séries de composés présentent une analogie remarquable au point de vue de leurs points d'ébullition :

	Ébullition.		Ébullition.
Pyrrol.....	131°	Nicotyrine.....	280-281°
Pyrroline.....	91°	Dihydronicotyrine..	248°
Pyrrolidine.....	88°	Nicotine.....	244°

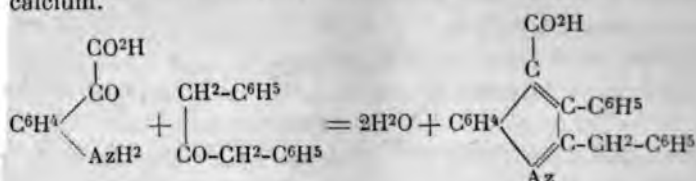
F. REVERDIN.

Condensation de l'acide isatique en dérivés de l'acide cinchoninique; C. ENGELHARDT (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 467-488; 30.7.98). — L'auteur continue un travail commencé par M. Pfützingen dans le laboratoire de M. E. von Meyer (*Bull.*, t. 20, p. 483).

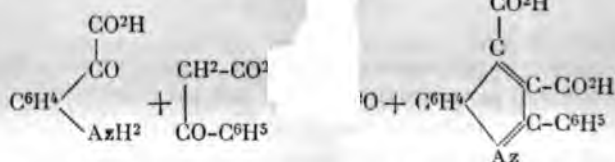
L'acide isatique se condense en liqueur alcaline hydroalcoolique

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

glycétone provenant de la calcination du phénylacétate calcium.

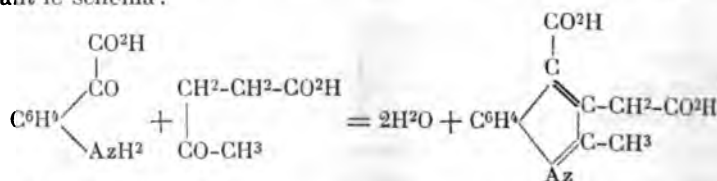


On chasse l'alcool, on épuise à l'éther pour enlever les corps neutres, on précipite par l'acide chlorhydrique étendu. L'acide β - α -benzyl- α -phénylquinolénique forme de petites tables incolores, se ramollit dès 285° et fondant à 300°; il est soluble dans l'alcool, soluble dans l'eau bouillante, soluble dans les acides chauds, insoluble dans l'eau froide. Fondu avec de la chaux vive, cet acide fournit l' α -benzyl- α -phénylquinoléine difficile à cristalliser, dont le chloroplatinate fond à 208°. La condensation de l'acide avec l'éther benzoylacétique, donne naissance à l'acide α -

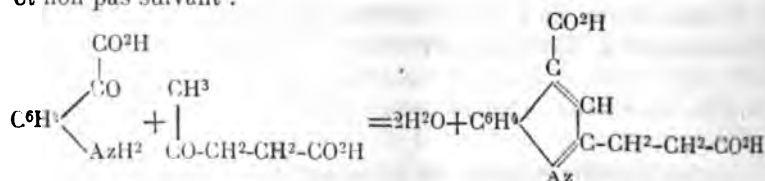


peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, fondant à 193-194°, se déposant de ses solutions aqueuses avec deux molécules d'eau de cristallisation.

La condensation du même acide avec l'acide lévulique se fait suivant le schéma :

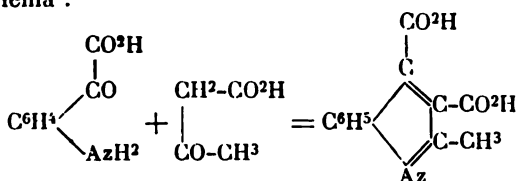


et non pas suivant :



Par cet acide, chauffé avec de la chaux sodée perd 2CO_2 , et fournit le β - β -diméthylquinoléine, fondant à $67-68^\circ$ et déjà connue, tandis que l'acide provenant de la seconde équation donnerait dans les mêmes conditions de l' α -éthylquinoléine qui est connue également et est liquide.

L'acide α - β -diméthylquinoléine- γ -carbonique est en lamelles d'un blanc clair, brunissant vers 280° . Cette condensation s'accorde bien avec ce qui a été obtenu par M. Pfitzinger. Un corps qui subit la condensation qui nous intéresse doit posséder le groupement $-\text{CH}^2-\text{CO}-$, et le groupement $\text{CH}^3-\text{CO}-$ est impuissant à le remplacer. C'est ainsi que l'éther acétylacétique se condense suivant le schéma :

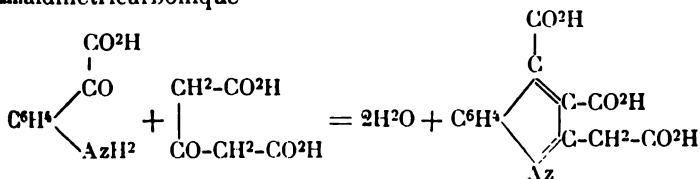


tandis que l'éther diéthylacétylacétique



ne se condense pas avec l'acide isatique.

L'éther acétonedicarbonique devrait donner naissance à un acide quinaldinetricarbonique



En réalité l'un des carboxyles disparaît à l'état d'acide carbonique, et l'on obtient un acide quinaldinedicarbonique qui fond à $228-229^\circ$ et cristallise avec une molécule d'eau.

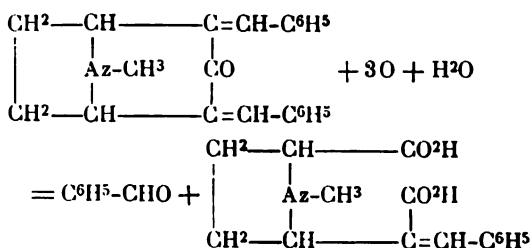
Les tentatives pour obtenir l'acide quinaldinetricarbonique soit par condensation de l'acide isatique avec l'éther oxalacétique, soit par oxydation de l'acide β - γ -quinaldine-carbonique ont échoué, parce que l'éther oxalacétique est décomposé en liqueur alcaline et que le groupe méthyle de la quinaldine est extrêmement résistant à l'oxydation.

L'acide p.-méthylisatique se condense comme son homologue inférieur; avec l'éther acétylacétique il fournit l'acide p.- α -diméthylquinoléine- β - γ -dicarbonique qui fond à $233-234^\circ$. L. BOUVEAULT.

Sur l'acide chromotropique; L. HANTOWER et L. TAUBER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2156; 26.9.98). — L'acide chromotropique est constitué, comme on le sait, par l'acide 1.8-dioxynaphtalène-3.6-disulfonique, il est susceptible de se combiner avec 1 ou avec 2 mol. d'un composé diazoïque pour donner des matières colorantes qui sont employées soit comme colorants directs, soit comme colorants pour mordants. La constitution de cet acide permet de supposer que les groupes azoïques entrent en position para relativement aux hydroxyles, mais cependant les matières colorantes azoïques dérivées de l'acide chromotropique sont considérées depuis longtemps par les techniciens comme des dérivés o.-azoïques. C'est dans le but de vérifier la chose que les auteurs ont entrepris les recherches que nous résumons brièvement. Ils ont décomposé, au moyen du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique, l'acide phénylazo-chromotropique, et ils ont obtenu ainsi un acide amidochromotropique; cet acide a été oxydé au moyen de HAzO_3 en un acide oxynaphtoquinone-disulfonique, qui a été caractérisé par sa réaction avec les o.-diamines comme dérivé de la β -naphtoquinone, d'où il résulte que les matières colorantes azoïques dérivées de l'acide chromotropique constituent bien des dérivés o.-azoïques.

F. REVERDIN.

Sur l'acide benzaltropinique; R. WILLSTÄTTER [*D. ch. G.*, t. 31, p. 1587 (11.7.98); voir *Bull. Soc. chim.*, t. 20, p. 325]. — De même que la tropinone se transforme par oxydation en acide tropinique, la dibenzaltropinone fournit dans ces conditions de l'acide benzaltropinique et de la benzaldéhyde :



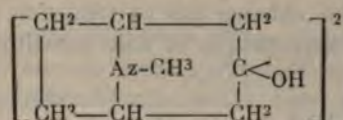
Ce fait vient à l'appui des constitutions proposées par l'auteur pour la tropinone et pour l'acide tropinique.

La dibenzaltropinone a été obtenue en condensant la benzaldéhyde et la tropinone au moyen de la soude; le rendement atteint 95 0/0. L'oxydation a été effectuée au moyen de l'acide chromique, en liqueur sulfurique et dans un courant de vapeur d'eau qui

entraîne la benzaldéhyde. On réduit par SO^2 et précipite par $\text{Ba}(\text{OH})^2$; on essore, concentre, précipite la baryte par SO^4H^2 et épuise à l'éther pour enlever une petite quantité d'acide benzoïque. Après décoloration au noir, la liqueur évaporée en sirop est additionnée d' HCl ; on obtient ainsi le chlorhydrate de l'acide benzaltropinique. L'acide libre obtenu en décomposant ce sel par AgOH , est très soluble dans H^2O chaude, mais peu soluble à froid; il crist. en prismes fus. à $190-191^\circ$. Ce corps possède $1\text{H}^2\text{O}$ de cristallisation qu'il perd par dessiccation sur l'acide sulfurique. Au titrage, l'acide benzaltropinique, ainsi que l'acide tropinique lui-même se comporte comme monobasique, bien qu'il renferme deux carboxyles. Il réduit à chaud l'oxyde d'argent et les vapeurs qu'il dégage lorsqu'on le surchauffe rougissent un copeau de sapin humecté d' HCl . Il réduit MnO^4K même en liqueur sulfurique. $\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{AzO}^4\text{HCl}$, prismes f. à 244° ; $\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{AzO}^4\text{HBr}$, f. à $252-253^\circ$; $(\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{AzO}^4)^2\text{AuCl}^4\text{H}$, f. à $192-193^\circ$. Ce sel, par recristallisation dans une solution chlorhydrique de AuCl^3 , se transforme en chloraurate normal $\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{AzO}^4\text{AuCl}^4\text{H}$.

La présence de deux carboxyles dans l'acide benzaltropinique est mise en évidence par la formation d'un éther diméthylque cristallisant en feuillets ou aiguilles fusibles à $67-69^\circ$. E. E. BLAISE.

Sur la pinacone tropinique; R. WILLSTÄTTER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1672; 11.7.98). — La réduction de la tropinone fournit, outre la ψ -tropine, la pinacone correspondante :



La réduction est effectuée au moyen de HgNa en liqueur acide; on alcalinise et épuise à l'éther. On sépare la ψ -tropine par cristallisation dans ce solvant et évapore les résidus éthérés. On reprend par l'eau où la pinacone est insoluble. Rendement : 0,6 0/0. On purifie par crist. dans l'alcool ou la ligroïne. Cette pinacone est insoluble dans l'eau froide et presque insoluble à l'ébullition; elle est assez sol. dans l'alcool et l'éther, facilement sol. dans le benzène et très soluble dans CHCl^3 ; elle fond à 188° . Cette base est sublimable et distille sans décomposition; elle précipite l'oxyde d'argent sans le réduire et ne fournit pas de dérivé benzoylé.

La pinacone tropinique est une base biacide et donne des sels

bien cristallisés. HgCl_2 fournit un ppté cristallin presque insoluble dans H_2O froide, mais beaucoup plus sol. dans HCl .

$\text{C}^{16}\text{H}^{30}\text{Az}^2\text{O}^2\text{PtCl}^6.2\text{H}_2\text{O}$, f. à 275° ; $\text{C}^{16}\text{H}^{28}\text{Az}^2\text{O}^2(\text{HCl}^4\text{Au})^2$, f. à $258-229^\circ$. Le picrate cristallise en feuillets et se décompose au-dessus de 300° .

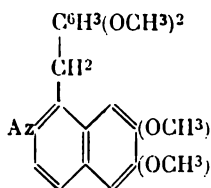
E. E. BLAISE.

Rectification; R. WILLSTÄTTER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1819; 11.7.98). — Erreur qui a été corrigée dans l'extrait. E. E. BLAISE.

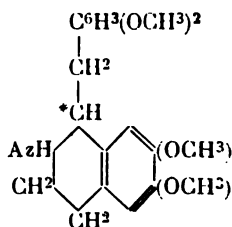
Préparation électrolytique de l'hydrocotarnine; E. BANDOW et R. WOLFFENSTEIN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1577; 27.6.98). — La cotarnine brute en solution sulfurique au $1/5^\circ$ est électrolysée à l'aide d'électrodes en platine avec une densité de courant atteignant 3,5 ampères à la cathode. La solution est décolorée complètement au bout de 4 heures environ et l'opération est terminée lorsqu'une portion de la liqueur fournit avec AzH_3 un précipité blanc fusible vers 55° . On obtient ainsi de l'hydrocotarnine pure. Dans les mêmes conditions, l'hydrastinine fournit de l'hydrohydrastinine.

E. E. BLAISE.

Sur la tétrahydropapavérine; G. GOLDSCHMIDT (*Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 321-333; 27.7.98); [voir *Bull.* (2), t. 47, p. 732]. — L'auteur a repris l'étude de la tétrahydropapavérine à la suite d'un court travail de MM. W. Pope et S. Peachey (*Proc. chem. Soc.*, 1897-98, n° 194, p. 122). Tandis que la papavérine est inactive, parce qu'elle ne contient pas d'atome de carbone asymétrique, la tétrahydropapavérine obtenue par sa réduction contient dans sa formule un atome asymétrique et doit constituer un racémique dédoublable.



Papavérine.



Tétrahydropapavérine.

Les auteurs ci-dessus cités ont dédoublé la tétrahydropapavérine au moyen de l'acide δ -bromosulfocamphorique et ne sont pas arrivés au but en employant simplement l'acide tartrique.

L'auteur a repris cette question et a reconnu que le sel qui prenait naissance dans l'action de l'acide tartrique sur la base en ques-

tion était toujours le *tartrate neutre*, même en présence d'un excès d'acide tartrique. Ce *tartrate* est peu soluble et cristallise avec 16 ou 17 molécules d'eau, qu'il perd toutes, sauf une, à 105°; pour l'avoir anhydre, il faut le maintenir à 155°. La tétrahydropapavérine régénérée de ce tartrate n'a pas été dédoublée et reste inactive; elle fond à 198°. L'auteur a constaté que, cristallisée dans l'alcool méthylique étendu, elle en retenait une molécule.

Il a préparé la *nitrosamine* correspondante qui, après une purification assez délicate, forme des pyramides monocliniques de couleur ambrée, fondant à 180-182°, peu solubles dans l'éther, insolubles dans l'éther de pétrole, très solubles dans les autres dissolvants usuels organiques. L'ébullition avec l'acide chlorhydrique chasse le groupement nitrosé.

La tétrahydropapavérine chauffée au réfrigérant ascendant avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge perd ses 4 groupes (OCH_3) et fournit la *tétrahydropapavéroline* dont l'*iodhydrate* peut être obtenu pur par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient aisément aussi, grâce à AgCl , le *chlorhydrate* de cette base, mais la base elle-même s'oxyde avec une très grande rapidité aussitôt mise en liberté.

L. BOUVEAULT.

Recherches sur l'acide camphorique; Samuel Barnett SCHRYVER (*Chem. Soc.*, t. 73, p. 559; 7.98). — En traitant l'acide lauronolique par l'acide nitrique ou par AzO^2 dans certaines conditions, l'auteur a obtenu la nitrocampholactone $\text{C}^9\text{H}^{13}\text{O}^2\text{AzO}^2$ f. à 171°.

La nitrocampholactone réduite à 0° par l'acide acétique et la poudre de zinc fournit une *hydroxylaminolactone* qui, après recristallisation dans l'éther absolu fond à 148°; ce comp. réduit à froid le nitrate d'argent. Cette hydroxylaminolactone est oxydée par le perchlorure de fer en donnant la nitrosocampholactone $\text{C}^9\text{H}^{13}\text{O}^2\text{AzO}^2$ f. à 117°. L'étain et l'acide chlorhydrique réduisent la nitrocampholactone en *amidocampholactone* qui crist. dans l'eau en plaques fusibles à 39° et après dessiccation à 66°. Le *chlorhydrate* de cette base crist. en aig. soyeuses ne fondant pas au-dessous de 200°; le tétrachlorure de platine donne le chloroplatinate de l'oxyaminolactone et non celui de l'aminolactone elle-même.

En traitant une sol. glacée du chlorhydrate de l'amine par AzO^2Na , le nitrite de la base se sépare; celui-ci se décompose quand on le chauffe doucement avec l'eau, en donnant deux comp. dont l'un fusible à 118° est probablement une oxycampholactone, et dont l'autre est à l'étude.

A. VALEUR.

Sur les pinolglycols; K. SLAVINSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 195; 1898, fasc. 2). — Wagner a montré autrefois que le glycol obtenu par l'oxydation du pinol au moyen de MnO^4K^2 est différent de celui que Wallach a préparé par le bromure de pinol; l'auteur fait l'étude comparative de ces deux glycols. — Le pinolglycol d'oxydation est cristallisé, il a un goût un peu amer, il est sol. dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'éther acétique, peu sol. dans la ligroïne; F. 129° ; les cristaux appartiennent au système clinorhombique, ils présentent la dispersion croisée des axes optiques. Ce corps distille sans décomposition à $281-282^\circ$ sous 760 mm., à $155-158^\circ$ sous 12 mm. Avec l'anhydride acétique, il fournit l'éther $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})^2$, liquide sirupeux, inodore, peu sol. dans l'eau, qui dans le mélange de CO^2 solide et d'éther, se solidifie en une masse amorphe et vitreuse; Eb. $165-166^\circ$ sous 17 mm.; $d_{20}^{20} = 1.1360$. — Chauffé en tubes scellés avec le carbanile, le pinolglycol a donné un uréthane fusible à $151-154^\circ$ qui, d'après l'analyse doit être un mélange de mono- et de diuréthane ($\text{C}^{17}\text{H}^{23}\text{O}^4\text{Az}$ et $\text{C}^{23}\text{H}^{25}\text{O}^5\text{Az}^2$, qu'on n'a pas pu séparer par cristallisation. — Oxydé par MnO^4K^2 à 5 0/0 et à la température ordinaire, le pinolglycol a donné de l'ac. acétique et de l'ac. terpénique. — Le pinolglycol de Wallach diffère par son point de fusion, $123-124^\circ$, et par son éther acétique, qui est cristallisé et fond à 97° ; les éthers acétiques des deux glycols n'ont pas le même point d'ébullition, mais l'oxydation par MnO^4K^2 donne les mêmes résultats avec les deux glycols. — Ces deux corps paraissent être des stéréoisomères; l'auteur développe des considérations dues à Wagner et d'après lesquelles le glycol de Wallach appartiendrait à la série *cis* et le glycol d'oxydation à la série *trans*; il rappelle toutefois que Guinberg est arrivé à une conclusion diamétralement opposée. A. CORVISY.

Sur le pouvoir rotatoire des éthers du bornéol; A. TCHOUGAEF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 51, 2^e p.; 1898, fasc. 3). — Ce travail a été entrepris pour vérifier les lois trouvées par Guénésos sur la variation du p. rot. moléc. (M_D) dans les séries homologues. On a préparé les éthers formique, acétique, propionique, butyrique normal, valérique normal et caproïque normal du bornéol gauche. On a trouvé, comme on devait s'y attendre, que, depuis l'éther acétique jusqu'à l'éther caproïque, le p. rot. moléc. est constant (-87° à -88°), tandis que le p. rot. spéc. varie dans des limites étendues, passant par un maximum $[\alpha]_D = -44^\circ, 4$ pour l'éther acétique et diminuant ensuite jusqu'à l'éther caproïque, pour lequel $(\alpha)_D = -21^\circ, 5$. — On trouve des

relations analogues dans la série des éthers du bornéol formés par les acides aromatiques : éther benzoïque (M_p) = $-101^{\circ},8$; éther phénylacétique (M_p) = $-82^{\circ},5$; éther phénylpropionique (M_p) = $-82^{\circ},3$. — L'influence du groupe C^6H^5 se manifeste fortement sur l'éther benzoïque, mais à partir de l'éther phénylacétique, le p. rot. moléc. devient constant et la valeur de la const. ne s'écarte pas considérablement de celle de la série aliphatique.

A. CORVSY.

Sur les produits de la réduction de la nitromenthone; V. IJEVSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, 2^e p.; 1898, fasc. 3). — Continuant les recherches commencées par Konovalof sur la nitromenthone et sa réduction, l'auteur a préparé une aminomenthone $C^{10}H^{17}OAzH^2$ qui donne des chlorhydrate et bromhydrate cristallisés $C^{10}H^{17}OAzH^2.HCl$ et $C^{10}H^{17}OAzH^2.HBr$, une oxime sirupeuse incristallisable, une semicarbazone et des dérivés benzoylés cristallisables et qui jouit d'un pouvoir rotat. à droite très considérable. — Avec cette aminomenthone, on a préparé l'oxamine $C^{10}H^{18}OHAzH^2$ et son sulfate cristallisé $(C^{10}H^{18}OHAzH^2)^2H^2SO^4$; au moyen de l'oxime, qui donne le sel cristallisé $C^{10}H^{17}AzOHAzH^2.HCl$, on a obtenu la diamine $C^{10}H^{18}(AzH^2)^2$. — L'auteur continue l'étude de ces corps.

A. CORVSY.

Sur l'acide jalapinique; N. KROMER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 448-467; 30.7.98). — La résine de faux jalap, soumise à l'action des acides minéraux, fournit par hydrolyse, entre autres produits un acide de la série grasse, l'acide jalapinique (*Zeit. des allegem. östen. Apothekerveriens*, n^o 18124; 1895).

La résine de faux jalap provenant de la maison Zimmer de Frankfort est traitée par l'hydrate de baryte; on obtient ainsi l'acide jalapique qu'on purifie par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'éther. Cet acide, traité à son tour par l'acide chlorhydrique, se dédouble en glucose et acide jalapinique, insoluble dans l'eau, qu'on purifie par cristallisation de son sel de magnésium et mieux par sa transformation en jalapinate d'éthyle ou de méthyle. L'éther méthylique $C^{15}H^{30}(OH)CO^2CH^3$ est en grandes lamelles blanches fondant à $50-51^{\circ}$, l'éther éthylique fond à $47-48^{\circ}$; on les obtient tout à fait purs par cristallisation dans la ligroïne.

Leur saponification par la potasse alcoolique donne naissance à un acide fondant à $67-68^{\circ}$, optiquement inactif, de composition $C^{15}H^{30}(OH)CO^2H$.

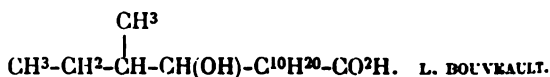
On démontre la présence de l'hydroxyle par l'action de l'anhydride

acétique et de l'acétate de sodium à 180°; on obtient un acétate liquide, mais distillant sans altération à 224-225° sous 50 mm. C'est un acide saturé, qui ne fixe pas le brome, mais fournit avec lui des produits de substitution assez complexes.

L'acide iodhydrique le transforme en un acide saturé, $C^{16}H^{32}O_2$, fondant à 65-66°, qui n'est pas identique à l'acide palmitique, ni à l'acide diheptylacétique, mais bien isomère avec eux.

L'oxydation de l'acide jalapinique avec le permanganate en solution alcaline fournit une solution alcaline d'où l'acide carbonique précipite un précipité floconneux de jalapinate acide de potassium. La solution filtrée et additionnée d'acide sulfurique, puis distillée dans la vapeur d'eau, fournit une petite quantité d'un acide volatil, possédant la composition de l'acide valérianique, et qui est en réalité l'acide méthyléthylacétique qui a été caractérisé par son sel de calcium $(C^3H^5O_2)_2Ca + 2H_2O$. Cet acide se forme plus abondamment dans les oxydations plus énergiques de l'acide jalapinique. La solution sulfurique agitée avec l'éther lui abandonne un acide cristallisé, fondant à 131-133° et possédant la composition de l'acide sébacique. L'acide sébacique des graisses qui est normal fond à 133-133°5. Cet acide est accompagné d'un second fondant à 89-91°, qui semble isomère, mais qui ne semble pas avoir été obtenu tout à fait pur.

Ces résultats s'accordent avec la formule suivante que l'auteur propose pour l'acide jalapinique



Sur la chimie de la chlorophylle; L. MARCHLEWSKI (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 330-334; 22.4.98). — Discussion d'une thèse récente de M. G. Bode (Cassel, 1898).

Réponse à une publication de M. Marchlewski sur la chimie de la chlorophylle; G. BODE (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 488-493; 30.7.98).
L. BOUVEAULT.

Sur la matière colorante de la cochenille (III); C. LIEBERMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2079; 26.9.98). — Les recherches précédentes de l'auteur et de Voswinckel (*Bull.*, t. 18, p. 1352) ont montré que l'acide carminique renferme 11 at. de C et que la matière colorante, d'après l'étude de l' α -bromocarmin, est probablement un dérivé de l'indène; la suite de ces recherches, au cours

desquelles ont été préparés une série de dérivés faisant le sujet de plusieurs mémoires, a montré que la formule probable de l'acide carminique est $C^{22}H^{20}O^{13}$. Cet acide est doué de la propriété singulière de passer de l'état soluble à l'état insoluble par élimination d'eau et probablement par condensation ; ce fait, qui a été observé il y a déjà 23 ans par l'un des auteurs et Van Dorp, présente un grand intérêt en ce sens que l'on a signalé dans le groupe des céto-indènes des condensations du même genre. Roser et Haseloff avaient observé qu'en mélangeant et en faisant bouillir des solutions de dichlorindène et de la combinaison sodée de l'éther malonique, il se formait, en passant par la production de diverses couleurs, une masse cristalline, dépourvue de chlore, de la formule $C^{25}H^{14}O^5$; d'une manière analogue, les auteurs ont obtenu, avec l'éther malonique, l'éther acétacétique et le méthylate de sodium, une matière colorante dont la solution alcoolique ressemble à s'y méprendre à la solution alcaline de l'acide carminique. Il se forme dans cette réaction plusieurs substances : l'éther de l'acide bromindène-malonique, feuilletts jaune pâle, F. 129-130°, dont la solution alcoolique et alcaline est rouge pourpre, mais ne se fixe ni sur la laine, ni sur les mordants ; puis, l'éther éthylique de l'acide bromindène-acétacétique, F. 80-82°, donnant aussi une solution alcaline rouge pourpre. Les éthers des acides méthyl et benzylacétacétique donnent également, avec le dibromindène et le méthylate de sodium, des réactions colorées, mais les produits qui les fournissent n'ont pas encore pu être isolés. Quant à l' α et au β -bromcarmin qui, d'après leur constitution, devraient se comporter d'une manière analogue au dibromindène, ils ne réagissent pas avec les éthers de l'acide malonique, etc. ; il est vrai que l'oxybromindène, dont la constitution se rapproche beaucoup de celle du dibromindène, ne réagit pas non plus.

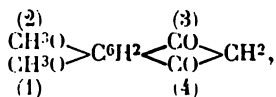
F. REVERDIN.

Sur l'acide dicétohydrindène-carbonique ; Fritz EPHRAIM (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2084 ; 26.9.98). — L'idée émise par Liebermann et Voswinkel que la matière colorante de la cochenille pourrait appartenir au groupe de l'indène ou du diindène, donne une certaine importance aux recherches qui peuvent être faites dans ces groupes ; C. Liebermann, se basant sur la supposition que l'acide carminique renferme un carboxyle, a engagé l'auteur à étudier la réaction de l'éther de l'acide homimellique sur l'éther de l'acide acétique en présence de sodium, qui doit se passer d'une manière analogue à celle de l'éther de l'acide phthalique, qui a fourni

à Wislicenus et Kötze la combinaison sodée de l'éther dicétohydrindène-carbonique. Cette réaction ne se passe cependant pas tout à fait de la même manière en ce sens qu'il se forme en même temps la combinaison de sodium de l'éther diéthylique de l'acide dicétohydrindène-dicarbonique et le sel disodique de l'éther monoéthylique de l'acide dicarbonique; la séparation de ces deux sels présente des difficultés; l'auteur les décrit cependant ainsi que les éthers libres. Lorsqu'on fait bouillir les solutions acidulées des deux acides, le groupe carboxy-éthylique lié au noyau indénique est rapidement saponifié avec élimination d'une molécule de CO_2 ; il se forme alors l'acide dicétohydrindène *o*-carbonique ou son éther éthylique, qui se condensent si facilement que l'on ne peut les isoler. L'auteur a obtenu par contre un dérivé au moyen de l'hydroxylamine, l'éther de l'acide dicétoxyhydrindène-*o*-carbonique, aig. blanches, F. 186°. En condensant deux molécules de l'acide dicétohydrindène-carbonique, on obtient l'acide anhydrobisdicétohydrindène-carbonique ou, suivant les conditions, l'acide dianhydro.

F. REVERDIN.

Sur le diméthoxydicétohydrindène et quelques-uns de ses dérivés; J. LANDAU (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2090; 26.9.98). — Les recherches qui font l'objet de ce mémoire se rattachent à celles que Liebermann et Voswinckel ont entreprises sur la constitution de la matière colorante de la cochenille, qui rentrerait d'après eux dans le groupe du dicétohydrindène. Il s'agissait d'examiner, d'après les conseils de Liebermann, si les dérivés colorés du dicétohydrindène seraient transformés par l'addition d'hydroxyles en position ortho en colorants pour mordants; l'auteur a été chargé d'étudier le mode de formation et les propriétés des dicétohydrindènes qui dérivent de la réaction de Wislicenus et Kötze en remplaçant l'éther phthalique par l'éther hémipinique (éther de l'acide *o*-diméthoxy-*o*-phthalique). Cet éther a fourni, par condensation avec l'éther acétique au moyen du sodium, le sel de sodium de l'éther éthylique de l'acide diméthoxydicétohydrindène-carbonique. L'éther libre est en aiguilles, F. 58°; il est très instable et se décompose déjà sous l'influence de l'eau bouillante en CO_2 , alcool et diméthoxydicétohydrindène



aiguilles argentées, F. 113-115°. Ce composé, chauffé au-dessus de

son point de fusion, élimine de l'eau et se transforme en *anhydro-bisdiméthoxydicétohydrindène*, qu'on obtient aussi en faisant bouillir longtemps le diméthoxydicétohydrindène avec les acides étendus. Ce dérivé fond à 205° en se décomposant, il se dissout dans les alcalis étendus et dans l'ammoniaque en rouge, dans H²SO⁴ en violet rouge. Pour arriver à un dérivé du dicétohydrindène renfermant deux hydroxyles en position ortho, il ne s'agissait plus que d'éliminer les deux CH³ des OCH³ de cette combinaison, c'est ce que l'auteur a réalisé en la chauffant pendant 5 heures à 130° en tube scellé avec HCl fumant de D = 1,19. Le nouveau composé se présente sous la forme d'une poudre vert foncé, soluble dans les alcalis en rouge ; comme on le prévoyait, il constitue une matière colorante pour mordants très riche ; il teint les mordants d'alumine et d'oxyde de fer en brun cachou, de nuances semblables à celles que donnent l'anthragallol et l'acide rufgallique. Il est bon de rappeler à cette occasion que v. Kostanecki a aussi obtenu, au moyen de l'aldéhyde protocatéchique et du dicétohydrindène, une matière colorante pour mordants.

F. REVERDIN.

Dérivés halogénés de l'albumine ; F. BLUM et W. VAUBEL (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 365-397 ; 4.6.98). — Les auteurs ont soumis à l'action des trois halogènes l'albumine et la caséine. Ils ont obtenu des produits qui, après dédoublement par l'eau, ne donnent plus la réaction de Millon, ni celle du biuret.

L. BOUVEAULT.

Absence de l'azote dans le suint ; D. DARMSTEDTER et LIFSCHUTZ (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 126 et 401 ; 1898, fasc. 2 et 4). — A. Lidof a trouvé dans le suint (*Bull.*, t. 18, p. 1024) des quantités d'azote variant de 1,5 à 3 0/0 ; ces valeurs ont été obtenues en dosant Az par la méthode de Dumas. Selon les auteurs, la détermination qualitative de Az au moyen de K métallique, donne des résultats négatifs, et le gaz que Lidof a considéré comme étant de l'azote, est un mélange de divers carbures. Ce gaz possède, en effet, une odeur particulière et brûle comme le gaz d'éclairage. Si le dosage de Az se fait avec un long tube, on ne trouve plus que 0,2 0/0 d'azote. Il faut donc admettre que le suint ne contient pas d'azote.

A. CORVISY.

Présence de l'azote dans le suint. Réponse à MM. Darmstedter et Lifschütz ; A. LIDOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 226 ; 1898, fasc. 3). — Les résultats obtenus par l'auteur dans le dosage de l'azote dans le suint furent très concordants. Si

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

Les méthodes de MM. Darmstedter et Lifschütz sont exactes, la méthode de détermination de Az par combustion avec CuO est valide dans les conditions où on l'emploie d'ordinaire, et les résultats obtenus dans l'analyse d'un grand nombre de composés (sels nitrés, matières albuminoïdes, produits physiologiques, etc.) sont erronés ou tout au moins suspects.

A. CORVISY.

Emploi du carbure de calcium pour la préparation de l'alcool absolu et la recherche de l'eau dans l'éther, le chloroforme, etc. ; Dioscoride VITALI (*Boll. chim. Farm.*, t. 37, p. 257; 15.4.98). — De même que P. Yvon, l'auteur recommande l'emploi du carbure de Ca pour sécher l'alcool ordinaire, car l'eau décompose le carbure, mais pas l'alcool. — L'alcool absolu, obtenu par ce moyen, possède une mauvaise odeur qui disparaît par distillation du nitrate mercurieux d'abord, puis sur du carbonate de K. — L'auteur se sert du même procédé pour sécher l'éther et le chloroforme, ou pour déceler la présence d'H₂O dans ces dissolvants.

G. F. JAUBERT.

Analyse de l'essence de citron falsifiée avec de l'essence de menthine ; SOLDAINI et BERTÈ (*Boll. chim. Farm.*, t. 37, p. 25; 15.4.98). Réponse à un article de Mancuso-Lima sur le même sujet.

G. F. JAUBERT.

Recherches de l'aldéhyde formique dans les substances alimentaires ; Enrico RIMINI (*Ann. di Farmacolog.*, p. 97 ; 3.98). — Si l'on traite 15 cc. d'une sol. très étendue d'aldéhyde formique par 1 cc. d'une sol. étendue de chlorhydrate de phénylhydrazine, puis par quelques gouttes d'une sol. fraîchement préparée de nitroprussiate de sodium et, enfin, par quelques gouttes de NaOH concentrée, on observe une coloration bleue, qui, au bout d'un temps assez long, vire au rouge. L'auteur a obtenu cette coloration avec du lait frelaté ne contenant que 1/30000^e de formaldéhyde. Si l'on traite le mélange d'aldéhyde formique décrit ci-dessus par Fe²Cl⁶ + HCl concentr., on observe une coloration rouge qui vire au jaune orangé.

G. F. JAUBERT.

Méthode pour déceler l'huile de coton ajoutée, même en minime quantité, à l'huile d'olive ou aux autres huiles comestibles ; M. TORTELLI et R. RUGGERI (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 310; 6.6.98). — A déjà paru aux *Rendiconti dei Lincei* et a été analysée dans ce Bulletin; 1898.

G. F. JAUBERT.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur la racémie partielle; A. LADENBURG et G. DOCTOR (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1969-1971; 26.9.98). — Les auteurs ont cherché à préparer un sel semi-racémique (combinaison d'un acide racémique avec une base active ou *vice versa*). Ils se sont adressés au *racémate neutre de strychnine* $C^6H^6O^6 \cdot 2C^{21}H^{22}Az^2O^2 \cdot 6\frac{1}{2}H^2O$, qui cristallise dans l'eau chaude en aiguilles fusibles à 222°. — Pour prouver que ce sel est non pas un mélange, mais un individu chimique bien défini, les auteurs ont étudié également les tartrates droits et gauches. Voici les propriétés des trois composés :

	Racémique.	Droit.	Gauche.
Eau de cristallisation	6 ^{mol} ,5	7 mol.	3 ^{mol} ,5
Point de fusion.....	222°	228°	242°
Solubilités à 20°.....	3.66 %	3.07 %	2.11 %
Solubilités à 40°.....	2.45 %	2.03 %	1.70 %
Densités	1,4696	1,5429	1,6080

On voit que les propriétés du racémique ne sont pas celles d'un mélange. En particulier, la densité n'est pas la moyenne des deux autres. — De plus, un mélange intime de sel droit et de sel gauche, à parties égales, fond à 234°. Si l'on ajoute à ce mélange environ 2 mol. d'eau, celle-ci est rapidement absorbée, et la matière fond alors à 225°; le mélange s'est transformé en racémique.

P. FREUNDLER.

Vitesse de coagulation des colloïdes; C. E. LINEBARGER (*Am. Chem. Soc.*, t. 20, p. 375-381; 5.98). — L'auteur s'est demandé si la coagulation des colloïdes ne serait pas un phénomène analogue à la cristallisation des solutions sursaturées. Pour le vérifier, il a cherché si la coagulation provoquée en un point par un réactif approprié ne se propagerait pas de proche en proche comme la cristallisation. Les résultats obtenus n'ont pas confirmé cette supposition. La vitesse de coagulation diminue très rapidement et finit par s'annuler quand on s'éloigne du point où le réactif a été ajouté. Tous les faits observés peuvent s'expliquer par la seule diffusion du réactif employé.

LE CHATELIER.

Sur l'acétylation en présence de l'acide sulfurique; Z. SKRAUP (*Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 458-461; 8.10.98). — Thiel ayant récemment publié comme nouveau (*D. ch. G.*, t. 34, p. 1249) l'emploi de l'acide sulfurique concentré dans les acétylations, l'auteur fait remarquer que la priorité de cette réaction appartient à M. Franchimont (*C. R.*, t. 89, p. 711). Lui-même s'en sert d'ailleurs fréquemment et le préfère aux autres modes d'acétylation; il suffit d'ajouter à l'anhydride acétique de très faibles quantités d'acide sulfurique concentré; le mélange ne tarde pas à s'échauffer très fortement et la réaction est très complète. L. BOUVEAULT.

Action du permanganate de potassium et du peroxyde de sodium sur les acides du soufre et de l'iode; A. LONGI et L. BONAVIA (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 325; 25.6.98). — Les auteurs déduisent de leur travaux que :

1° Le permanganate de K en solution alcaline, convertit en SO^3 , toutes les combinaisons inférieures du soufre, à l'exception de S^2O^5 ;

2° Le permanganate dans les mêmes conditions, convertit complètement les iodures en iodates;

3° Le peroxyde de sodium Na^2O^2 , convertit complètement en SO^3 toutes les combinaisons inférieures du soufre, à l'exception de S^2O^5 qui est oxydé lentement et incomplètement;

4° Le peroxyde de sodium n'exerce aucune action sur les iodures et les iodates;

5° Le peroxyde de sodium agissant sur l'iode, donne de l'iodure de Na, si les sol. sont très étendues, tandis que si elles sont concentrées, il se forme des produits oxygénés de l'iode.

G. F. JAUBERT.

Sels de l'acide azothydrique; L. M. DENNIS et C. H. BENEDICT (*Am. Chem. Soc.*, t. 20, p. 225-232; 3.98). — Ce mémoire est consacré à l'étude détaillée des sels alcalins et alcalino-terreux de l'acide azothydrique.

Sel de lithium $\text{LiAz}^3.\text{H}^2\text{O}$. — Se prépare en dissolvant l'hydrate de lithine dans l'acide et laissant évaporer à l'air. Sel très soluble dans l'eau et déliquescent; soluble dans l'alcool. Par l'action de la chaleur, perd d'abord son eau de cristallisation, puis se décompose; la réaction est plus vive que dans le cas des autres métaux alcalins.

Sel de sodium NaAz^3 . — Se prépare comme le précédent. Sa solution, d'abord neutre, devient à la longue alcaline par un com-

mencement de décomposition. Le sel isolé est assez stable sous l'action de la chaleur; il peut être maintenu plusieurs heures en fusion sans se décomposer.

Sel de potassium KAz^3 . — Sel analogue au précédent; peu soluble dans l'alcool qui le précipite de sa solution aqueuse. Sa dissolution, évaporée au bain-marie, laisse distiller environ 4 0/0 de l'acide qu'il renferme, et le résidu est fortement alcalin.

Sel de rubidium RbAz^3 . — Sel tout à fait semblable au précédent.

Sel de césium CsAz^3 . — Sel extrêmement soluble dans l'eau, dont la solution ne peut être évaporée que sur l'acide sulfurique. Tout à fait insoluble dans l'alcool.

Sel de calcium CaAz^6 . — Le sel est évaporé à froid de sa dissolution en présence de l'acide sulfurique; on ne peut évaporer au bain-marie cette dissolution sans la décomposer. Le sel isolé, chauffé, détone avec violence.

Sel de strontium SrAz^6 . — Sel semblable au précédent.

Sel de baryum $\text{BaAz}^6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Ce sel, comme celui de lithium, cristallise avec une molécule d'eau. Il détone sous l'action de la chaleur.

Les propriétés cristallographiques de ces sels ont été étudiées par M. A. C. Gill.

Le sel de *lithium* paraît être hexagonal et négatif. Sa double réfraction est voisine de 0,250.

Le sel de *sodium* est hexagonal et positif. Il est remarquable par sa double réfraction considérable, bien supérieure à celle de la calcite.

Le sel de *potassium* qui s'obtient en très beaux cristaux, est rhombique et négatif avec une double réfraction énergique. Le rapport des axes $a:c = 1,57976$

Le sel de *rubidium* est semblable au précédent, mais avec une double réfraction un peu plus faible. Le rapport des axes $a:c = 1,5979$.

Le sel de *calcium* paraît être orthorhombique avec une double réfraction variant de 0,070 à 0,100.

Le sel de *strontium* est tout à fait semblable au précédent.

Le sel hydrate de *baryum* est triclinique avec un indice moyen de 1,7 et une double réfraction de 0,200 environ. LE CHATELIER.

Sélénure d'ammonium; V. LENHER et E. F. SMITH (*Am. Chem. Soc.*, t. 20, p. 277-279; 4.98). — Tandis que le sélénure d'ammonium obtenu par Bineau, en faisant réagir les deux gaz

sans intervention de l'eau, est un corps blanc, les auteurs, par réaction, en présence de l'eau des deux mêmes gaz et évaporation de la dissolution, ont obtenu le composé anhydre $(\text{AsH}^4)_2\text{Se}$ en cristaux noirs orthorhombiques. — La dissolution, qui est rouge foncée, se décompose quand elle est abandonnée au contact de l'air en laissant déposer du sélénium.

LE CHATELIER.

Oxychlorures de zirconium ; F. P. VENABLE et C. BAKER-VILLE (*Am. Chem. Soc.*, t. 20, p. 321-329; 5.98). — L'auteur a préparé trois hydrates cristallisés de l'oxychlorure ZrOCl_2 en partant de la dissolution dans HCl de l'hydrate d'oxyde de zirconium.

L'hydrate $8\text{H}_2\text{O}$ par évaporation lente sur SO_4H^2 ;

L'hydrate $6\text{H}_2\text{O}$, par précipitation au moyen d'un excès de solution de HCl concentré;

L'hydrate $3\text{H}_2\text{O}$, en séchant à 100° l'hydrate $8\text{H}_2\text{O}$ dans un courant de HCl gazeux.

LE CHATELIER.

Sur quelques propriétés du bioxyde de zirconium ; F. P. VENABLE et A. W. BELDEN (*Am. Chem. Soc.*, t. 20, p. 272-277; 4.98). — Ces recherches ont eu pour objet de préciser quelques propriétés de l'oxyde de zirconium sur lesquelles les recherches antérieures fournissaient des renseignements contradictoires.

Poids spécifique de l'oxyde anhydre, 5.489. Cet oxyde fortement calciné est insoluble, à chaud aussi bien qu'à froid, dans tous les acides autres que HF .

Il est impossible d'amener l'hydrate à renfermer une quantité définie d'eau ; en le lavant plus ou moins avec de l'alcool, de l'éther, de l'essence de pétrole, on obtient une matière dont la teneur en eau varie de 27 à 20 0/0, ce qui correspond à des compositions variant depuis $\text{Zr}(\text{OH})_4$ jusqu'à $\text{ZrO}(\text{OH})_2$.

Ces hydrates sont complètement insolubles dans l'eau pure, ils sont solubles dans les acides minéraux, surtout s'ils ont été préparés à froid ; ils sont très faiblement solubles dans les solutions alcalines.

Enfin, ces hydrates absorbent l'acide carbonique, surtout vers 100° , en donnant des combinaisons mal définies qui cèdent à nouveau une partie de leur acide carbonique quand on les place dans une atmosphère moins chargée de ce gaz.

LE CHATELIER.

Action du protochlorure de soufre sur les minéraux ; E. F. SMITH (*Am. Chem. Soc.*, t. 20, p. 288-292 ; 4.98). — Le chlorure de soufre attaque facilement tous les sulfures et arséniures métal-

ques, soit à la température ordinaire, soit à des températures un peu plus élevées, ne dépassant pas cependant le point d'ébullition du réactif (139°). En reprenant par l'eau, les métaux et l'arsenic passent en dissolution.

LE CHATELIER.

Dosage de la potasse; C. MOORE (*Am. Chem. Soc.*, t. 20, p. 340-343; 5.98). — La potasse est précipitée à l'état de chloroplatinate, mais en ne faisant la séparation des autres métaux qu'après cette précipitation.

On emploie pour cette séparation trois réactifs particuliers :

Une solution alcoolique de HCl obtenue en faisant passer HCl sec dans de l'alcool à 90° jusqu'à dissolution de 2,3 équivalents d'acide par litre. Ce liquide dissout 1/60,000^e de son poids de chloroplatinate ;

Une solution aqueuse de AzH^4Cl à 200 gr. par litre, dont le pouvoir dissolvant est le même ;

De l'alcool à 85° dans lequel la solubilité du sel double est de 1/20,000^e.

La solution chlorhydrique à analyser est additionnée de $PtCl^4$ en quantité suffisante pour la précipitation de K^2O , évaporée à sec, reprise par la solution alcoolique de HCl, et jetée sur un filtre qui retient le chloroplatinate, les sulfates et le chlorure de sodium, mais laisse passer les chlorures de calcium et de fer.

Le filtre est lavé avec le même liquide jusqu'à élimination complète de $PtCl^4$, ce qui exige un volume de 200 cc. Le chlorure de sodium et les sulfates sont alors dissous par la solution aqueuse de AzH^4Cl (250 cc.), et finalement le filtre est lavé avec l'alcool à 85°.

LE CHATELIER.

Dosage d'acide borique; T. S. GLADDING (*Am. Chem. Soc.*, t. 20, p. 288-289; 4.98). — L'acide borique est volatilisé suivant le procédé habituel à l'état d'éther méthylique. Les deux particularités essentielles de la nouvelle méthode sont l'emploi d'un acide absolument fixe, l'acide phosphorique, pour déplacer l'acide borique, et l'emploi d'un courant continu de vapeur d'alcool méthylique pour entraîner l'éther borique. L'acide borique est dosé finalement au moyen d'une solution titrée de soude en employant comme indicateur la phénolphthaléine.

Voici les détails numériques de l'expérience : 1 gr. de borate, 5 cc. d'acide phosphorique sirupeux sont placés dans une fiole de 150 cc. L'alcool méthylique à 95° est chauffé dans une fiole au bain-marie et sa vapeur envoyée dans la fiole renfermant le borate

dont le chauffage est réglé de façon à ce que le volume du liquide condensé y reste constant et égal à 25 cc. environ. La vapeur qui s'en échappe est condensée dans un réfrigérant. On arrête quand le liquide condensé atteint 100 cc. On ajoute alors un mélange rigoureusement neutre de 100 cc. d'eau et 40 cc. de glycérine, puis on titre par la soude en présence de phénolphthaléine.

LE CHATELIER.

Sur la détermination quantitative de l'acide borique; Clemente MONTEMARTINI (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 344; 25.6.98). — L'auteur examine les diverses méthodes proposées pour déterminer quantitativement l'acide borique. Il fait la critique du récent travail de Thaddeeff et déduit de ses propres expériences que la méthode de Gooch (*Am. chem. Journ.*, t. 9, p. 23) est la seule rigoureuse.

G. F. JAUBERT.

Sur quelques cas spéciaux de détermination du soufre et de l'iode; A. LONGI et L. BONAVIDA (*Gazz. chim., ital.*, t. 28, I, p. 336; 25.6.98). — *Méthode I* (gravimétrique pour S. et volumétrique pour I). — La sol. contenant le S et l'I dans leurs divers états de comb., est rendue alcaline par K^2CO_3 , puis oxydée par un excès de $KMnO_4$. — L'excès de ce dernier est enlevé par l'addition d'alcool, puis on acidifie par CH_3COOH et filtre. — On prend une partie aliquote de cette solution, on l'acidifie avec HCl et dose H_2SO_4 au moyen de $BaCl_2$. — (L'addition de HCl est nécessaire, sinon il se déposerait de l'iodate barytique.) — Dans une autre partie aliquote de la sol. ci-dessus, on ajoute KI, acidifie avec HCl et dose I au moyen de l'hyposulfite.

Méthode II (gravimétrique pour le S et l'I). — La sol. contenant S et I est oxydée par Na_2O_2 , puis on ajoute du Zn et chauffe au B.-M. de façon à réduire I^2O_5 . — Le liquide séparé du Zn est acidulé par $ClHCOOH$, puis on ajoute de l'acétate de Ba qui précipite H_2SO_4 ; pour que cette précipitation soit complète, on la fait à la temp. de 40°. — On filtre $BaSO_4$ et dans le liquide filtré on dose l'I en le transformant en AgI.

On peut aussi faire le contraire et ajouter au liquide, après séparation de l'excès de Zn, de $l'AzO_3H$ et AzO_3Ag , séparer l'AgI et dans le liquide filtré doser H_2SO_4 avec le nitrate de Ba. Les méthodes décrites ci-dessus peuvent être appliquées à tous les composés du S : sulfites, thio-sulfates, trithionates, tétrathionates, sulfures et polysulfures, mais non aux dithionates, car ces derniers ne sont pas oxydés par $KMnO_4$, et seulement lentement par Na_2O_2 .

G. F. JAUBERT.

Séparation du soufre dithionique des autres acides du soufre ;
A. LONGI et L. BONAVIA (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 341 ; 25.6.98). — La séparation proposée par les auteurs est basée sur le fait suivant : Quand on oxyde avec KMnO_4 ou Na_2O_2 un mélange de combin. sulfurées contenant du soufre dithionique, tout est converti en H_2SO_4 , sauf le soufre dithionique. On peut de cette façon séparer le soufre dithionique que l'on dose ensuite en le transformant en H_2SO_4 par oxydation avec de l'eau régale ou un mélange de HCl et KClO_3 .

Les auteurs étudient ensuite l'oxydation des composés sulfurés au moyen des hypobromites en sol. alcaline et démontrent que les sulfures, sulfites, thiosulfates, tri- et tétrathionates en sol. alcaline, sont complètement transformés en H_2SO_4 , tandis que les dithionates restent inaltérés.

G. F. JAUBERT.

L'analyse des superphosphates ; Mario ZECCHINI (*Staz. sperim. agric. ital.*, t. 31, p. 165). — L'auteur passe en revue les différentes méthodes usitées en Italie pour l'analyse des superphosphates et tire les conclusions suivantes :

Seule, la méthode de Petermann permet de déterminer dans tous les cas la quantité totale d'acide phosphorique soluble et des phosphates mono et bibasiques, aussi bien dans les phosphates minéraux que dans les phosphates organiques (phosphates d'os). — L'auteur a comparé les 3 méthodes de Petermann, Appiani et Martinotti. Il résulte de ces recherches que ces 3 méthodes se valent pour l'analyse des superphosphates minéraux, mais non pas pour l'analyse des phosphates organiques.

G. F. JAUBERT.

Sur la recherche analytique du bismuth et de la quinine ; E. POLLACCI (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 391 ; 25.6.98). — L'auteur a trouvé que les dérivés chlorés et bromés du bismuth employés en pharmacie, colorent la flamme du bec Bunsen en vert, cette réaction n'a jamais été signalée jusqu'à présent.

Quant à la recherche de la quinine au moyen de la méthode à la *thalléoquinine*, l'auteur recommande l'emploi du PbO_2 comme oxydant. — On prend 0,01 gr. de subst., 1 cc. H_2O et 2 gouttes de H_2SO_4 , on peut alors observer déjà la fluorescence, puis on ajoute un granule de PbO_2 , de la grosseur d'un pois, on chauffe en agitant, ajoute encore 3-4 cc. H_2O , laisse reposer, puis ajoute AzH_3 . — En présence du quinine il se forme un anneau vert.

G. F. JAUBERT.

Sur l'analyse élémentaire des substances organiques; Icilio GUARESCHI et Ernesto GRANDE (*Rendiconti Acad. Torino*, t. 33, p. 16). — Les auteurs ont remarqué que dans la combustion de certaines substances azotées, comme la dicyanméthyl-hydro-éthyl-glutaconimine (dicyanméthyl-hydro éthyldioxypyridine), le chiffre trouvé pour Az est trop élevé, alors que les chiffres pour C et H sont trop faibles. — On n'obtient de bons résultats qu'en opérant très lentement la combustion. — Les auteurs ont examiné la qualité de l'Az qui est recueilli dans le premier cas et ont remarqué que cet Az pouvait être enflammé; ils ont reconnu, en outre, que cet Az était mélangé à une certaine quantité d'hydrocarbures qui se forment au début de la combustion. — Les hydrocarbures suivants ont été caractérisés : méthane, éthane, éthylène et propylène. Les auteurs ont remarqué que si l'on chauffe à 320° le dicyanméthyl-hydroéthylglutaconimine, ou à 340° l'éther dihydrocollidine dicarbonique, il y a dégagement de CH⁴ et d'éthylène. — Les auteurs recommandent d'examiner la pureté de l'Az dégagé, chaque fois que dans une analyse les chiffres obtenus laissent à désirer.

G. F. JAUBERT.

Analyse de l'eau minérale des thermes de Saint-Agnès à Bagno di Romagna; A. PURGOTTI et L. G. ANELLI (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 349; 25.6.98). — 1° Gaz dissous dans 10,000 gr. d'eau :

Oxygène à 0° et 760 ^{mm}	10 ^c
Azote.....	54
Méthane	108
Anhydride carbonique	115

2° Constituants du résidu sec de 10,000 gr. d'eau :

Na ² O (oxyde de Na).....	4,5728
K ² O (oxyde de K).....	0,0716
Li ² O (oxyde de Li).....	0,0012
AzH ³ (ammoniaque).....	0,0197
CaO (oxyde de Ca).....	0,0600
MgO (oxyde de Mg).....	0,0500
CO ² (anhydride carb.).....	2,9300
SO ³ (anhydride sulf.)	0,1200
SiO ² (anhydride silicique).....	0,3060
B ² O ³ (anhydride borique).....	0,7960
Cl (chlore).....	0,2588
Br (brome).....	0,00078
I (iode).....	0,00016
Substances organiques.....	0,01100
	9,19798

3^e Composition probable des substances dissoutes dans 10,000 gr. d'eau :

$\text{C}^2\text{O}^6\text{H}^2\text{Ca}$ (bicarbonate de Ca).....	gr 0,1735
$\text{C}^2\text{O}^6\text{H}^2\text{Na}^2$ (bicarbonate de Na).....	11,0074
SO^4K^2 (sulfate de K).....	0,1325
SO^4Na^2 (sulfate de Na).....	0,1019
MgCl^2 (chlorure de Mg).....	0,1187
LiCl (chlorure de Li).....	0,0034
AzH^4Cl (chlorure d' AzH^3).....	0,0585
NaCl (chlorure de Na).....	0,2116
NaBr (bromure de Na).....	0,00093
NaI (iodure de Na).....	0,00019
$\text{Na}^2\text{B}^3\text{O}^7$ (borate de Na).....	1,1481
SiO^2 (anhydride silicique).....	0,3060
CO^2 (anhydride carbonique).....	0,2200
Substances organiques.....	0,0110

G. F. JAUBERT.

Sur l'analyse des eaux potables; Felice GARELLI (*Ann. di Farmacoterapia*, p. 145 ; 25.7.98). — Analyse de l'eau de Ferrare.

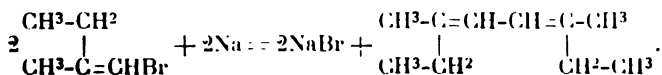
G. F. JAUBERT.

Note sur quelques espèces minérales de la Sardaigne; Domenico LOVISATO (*Rendiconti dei Lincei*, 1898, t. 1, p. 246-250). — L'auteur décrit la présence en Sardaigne d'une variété d'embolite (chlorobromure d'Ag), d'une wolframite, d'une arsénio-pyrite et d'une coulombite.

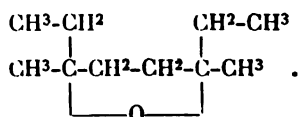
G. F. JAUBERT.

CHIMIE ORGANIQUE.

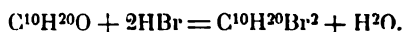
Sur le carbure $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$ de l'alcool amylique actif et sur l'oxyde ditertiaire correspondant; A. WASSILIEF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 327 ; 1898, fasc. 4). — Pour préparer le carbure $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$, on transforme l'alc. amylique actif en iodure et ce dernier en amylène; l'amylène est combiné à deux Br et le produit est transformé par KOH alc. en amylène bromé qui, par l'action de Na métallique, donne $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$:



Ce carbure est liquide; Eb. 166-170°; agité avec SO^4H^2 (3 mol. SO^4H^2 et 1 vol. H^2O), il se dissout; la sol. décomposée par H^2 donne un oxyde de constitution ;



Cet oxyde est un liquide à odeur de camphre; Eb. 159-161°; par un excès de HBr , il donne la dibromhydrine correspondante :

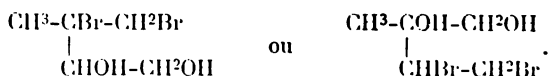


A. CORVIST.

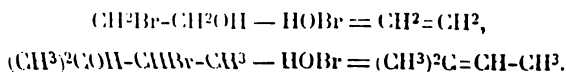
Action de la poudre de zinc sur les dibromures $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Br}^2$ en solutions alcooliques, V. IPATIEF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 292; 1898, fasc. 3). L'auteur a repris l'étude de l'action de la poudre de Zn sur les bromures de diméthyltriméthylène, de triméthyléthylène et d'isopropyléthylène en sol. alc.; cette action donne des carbures éthyléniques avec de bons rendements, si les atomes de Br sont fixés à deux C voisins.

A. CORVIST.

Action de la poudre de zinc sur les solutions alcooliques des monobromhydrines des glycols; V. MOKIEVSKI (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 328; 1898, fasc. 4). — L'auteur a entrepris cette recherche dans le but d'expliquer la réaction de la poudre de Zn sur le glycol obtenu dans l'oxydation du dibromure d'isoprène. La structure de ce glycol doit être l'une des deux suivantes :



La poudre de Zn a donné avec une sol. alc. de ce glycol dibromé un carbure, au lieu du glycol non saturé qu'on attendait. Pour obtenir des données sur le caractère du carbure ainsi obtenu, l'auteur a étudié l'action de la poudre de Zn sur les monobromhydrines de l'éthylèneglycol et du triméthyléthylèneglycol; on a obtenu l'éthylène dans le premier cas, le triméthylène dans le second cas; Zn enlève les éléments de HOBr :

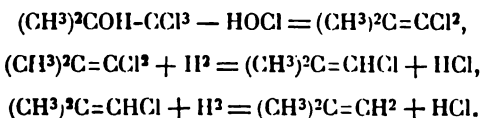


Si l'on admet que dans le glycol dibromé de l'isoprène Zn agit de la même façon, on arrivera, par l'enlèvement de 2HBrO, que l'on adopte l'une ou l'autre des deux formules indiquées, toujours

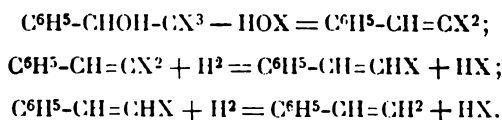
au même carbure $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ \parallel \quad | \\ \text{CH—CH}_3 \end{array}$. Une recherche ultérieure montrera si c'est bien réellement la structure du carbure formé.

A. CORVISY.

Action du zinc sur les alcools halogénés et sur leurs éthers acétiques; J. IOTSITCH (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 329, 1898 fasc. 4). — Jusqu'ici l'auteur a étudié l'action de la poudre de Zn sur les sol. alc. d'acétone-chloroforme. de trichlorométhylphénylcarbinol et de tribromométhylphénylcarbinol. Avec l'acétone-chloroforme, il a obtenu : le dichlorisobutylène, Eb. 107-109°; le chlorure d'isocrotyle, Eb. 67-69°, et l'isobutylène; la réaction a lieu selon les équations :



Le trichlorométhylphénylcarbinol a donné le chlorostyrolène, Eb. 195-197°, et même le styrolène, Eb. 144-145°; le tribromométhylphénylcarbinol a donné de même le styrolène et le bromostyrolène :



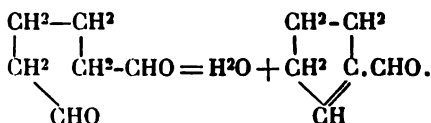
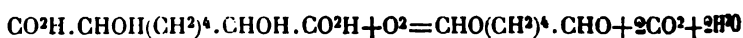
La réaction est tellement énergique qu'on ne peut séparer le premier produit. — Si, au lieu des alcools halogénés, on prend leurs éthers acétiques et des copeaux de Zn au lieu de poudre de Zn, la réaction est un peu différente, et l'on obtient, avec de bons rendements, des carbures éthyléniques di-substitués non symétriques. On a obtenu le dichloréthylène $\text{CH}_2\text{=CHCl}$ avec l'éther acétique de l'alcooldichloréthynique, le dichlorisobutylène $\text{CH}_3\text{=CCl—CH}_3$ avec de l'éther de l'acétone-chloroforme, le dichlorisopropyléthylène $(\text{CH}_3)_2\text{CH=CH—CCl}_2$ avec de l'éther du trichlorométhylisopropylcarbinol, et le dichlorostyrolène avec l'éther du trichlorométhylphénylcarbinol. — Cette étude se continue.

A. CORVISY.

Sur l'aldéhyde adipique ; Adolf BAEYER et Hans von LIEBIG (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2106-2110 ; 26.9.98). — Les auteurs ont obtenu antérieurement l'aldéhyde subérique en oxydant l'acide dioxysubérique au moyen du bioxyde de plomb. Ils ont cherché à préparer par le même procédé l'aldéhyde adipique.

Préparation de l'acide dioxysubérique. — On chauffe 50 gr. d'acide subérique avec 100 gr. de tribromure de phosphore et 180 gr. de brome pendant 8-10 heures au bain-marie, puis l'on précipite l'acide dibromosubérique formé par l'eau froide et on fait recristalliser dans l'eau bouillante. — 30 gr. de cet acide sont ensuite chauffés avec 60 gr. de baryte cristallisée et 90 gr. d'eau, au réfrigérant ascendant pendant 3-4 heures ; le sel de baryum de l'acide dioxysubérique qui se dépose est décomposé par l'acide sulfurique, et l'acide dioxysubérique est cristallisé dans l'eau bouillante. Masse cristalline f. à 168°, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Le sel de Ca est bien cristallisé ; celui d'Ag est amorphe.

Pour effectuer l'oxydation, on chauffe le bioxyde de plomb (20 gr.) et l'acide dioxysubérique (10 gr.) avec 30 gr. d'acide acétique et 30 gr. d'acide phosphorique à 25 0/0, au bain-marie pendant 4 heures. On entraîne ensuite le produit par un courant de vapeur. Dans ces conditions, l'aldéhyde adipique qui se forme d'abord se transforme immédiatement, soit en polymères, soit dans le *cyclopentèneméthylal-1* :



Cette aldéhyde se présente sous la forme d'un liquide mobile possédant une odeur analogue à celle de la benzaldéhyde. Elle se décompose très rapidement et se dissout assez bien dans l'eau. La *semicarbazone* cristallise en paillettes hexagonales, solubles dans l'alcool et l'eau à chaud ; elle fond à 208° en se décomposant. La *phénylhydrazone* est en paillettes incolores.

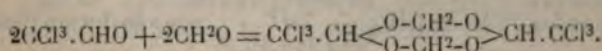
L'acide *cyclopentène-méthylolique-1* s'obtient en chauffant pendant 24 heures, au réfrigérant ascendant, 1 p. d'aldéhyde avec 10 p. d'oxyde d'argent humide et de l'eau. On le purifie par des cristallisations dans l'eau ; paillettes hexagonales f. à 120°, solubles dans les dissolvants organiques. Cet acide a déjà été obtenu par

d'autres procédés. Le sel de cuivre cristallise en tables bleues et celui d'argent en paillettes hexagonales, solubles dans l'eau bouillante. — La préparation des aldéhydes par le procédé qui vient d'être décrit s'applique également aux oxyacides monobasiques. On a préparé ainsi l'aldéhyde isobutyrique, dont la semicarbazone fond à 124°.

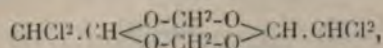
P. FREUNDLER.

Sur les combinaisons du chloral avec l'aldéhyde formique;

A. PINNER (*D. ch. G.*, t. 34, p. 1926-1938; 26.9.98). — L'aldéhyde formique s'unit facilement au chloral en présence d'acide sulfurique concentré pour donner naissance à une sorte de combinaison moléculaire huileuse, insoluble dans l'eau, qui se dissocie complètement à la distillation, et qui est déjà décomposée partiellement par l'eau à la température ordinaire. Si l'on emploie cependant un grand excès d'acide sulfurique, on obtient deux produits cristallisés répondant aux formules $(C^3H^3Cl^3O^2)^2$ et $C^3H^3Cl^6O^3$, et un troisième corps résineux. Ces 3 substances se comportent comme les produits de condensation du chloral et des carbures aromatiques qui ont été décrits par M. von Baeyer. — Le premier de ces corps se prépare de la façon suivante : on dissout 2 p. d'hydrate de chloral dans 1 p. d'aldéhyde formique à 40 0/0, puis on ajoute peu à peu, en agitant et en refroidissant, 7 p. d'acide sulfurique concentré; au bout de 2 jours on essore les cristaux, et on les lave 3 fois avec 1/2 part. d'éther pour éliminer le corps $C^3H^3Cl^3O^2$ qui est plus soluble. Le résidu cristallise dans l'acide acétique en prismes durs peu solubles dans l'alcool et l'acétone, insolubles dans l'eau, qui fondent à 189°. Ce corps se sublime aisément; il résiste bien à l'action des acides et des alcalis; ces derniers lui enlèvent 2 atomes de chlore à chaud. L'auteur lui a donné le nom d'*hexachlorodiméthyltétroxane*; il représente sa formation par l'équation :



En réduisant l'hexachlorodiméthyltétroxane par le zinc en solution acétique, on obtient le *tétrachlorodiméthyltétroxane*

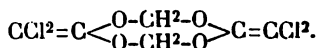


sous la forme de fines aiguilles f. à 87°, solubles dans les dissolvants organiques, insolubles dans l'eau.

L'éthylate de sodium réagit sur l'hexachlorodiméthyltétroxane à 100° en vase clos, en donnant naissance au *dérivé diéthoxyle*

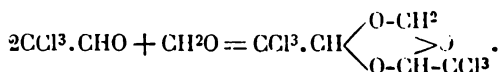
correspondant $\text{C}^2\text{H}^5\text{O} \cdot \text{CCl}^3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{O}-\text{CH}^2-\text{O} \\ \text{O}-\text{CH}^2-\text{O} \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CCl}^3 \cdot \text{OC}^2\text{H}^5$;

prismes brillants solubles dans l'alcool, f. à 114°. — Si, dans cette réaction, on remplace l'éthylate de sodium par la potasse alcoolique, on obtient du *tétrachlorodiméthényltétroxane*



Le même produit prend naissance lorsqu'on chauffe à 160° un mélange de 3 part. d'hexachlorodiméthyltétroxane, de 2 part. de potasse solide et de 10-15 part. d'aniline. On précipite ensuite par l'eau et on fait cristalliser dans l'alcool; aiguilles prismatiques f. à 106°, solubles dans les dissolvants organiques chauds. Avec un excès de potasse, on n'obtient que de l'oxanilide et de l'oxalate d'aniline. — Lorsqu'on chauffe l'hexachlorodiméthyltétroxane avec de l'ammoniaque alcoolique à 200°, on le transforme en une substance volatile avec la vapeur d'eau, qui répond à la formule $\text{CCl}^3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{O}-\text{CH}^2\text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$; fines aiguilles f. à 120°, solubles dans les dissolvants organiques, insolubles dans l'eau.

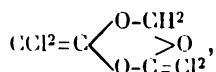
Le deuxième produit cristallisé qui prend naissance dans l'action de l'acide sulfurique sur un mélange d'aldéhyde formique et de chloral, et qui a été isolé au moyen de l'éther, répond à la formule $\text{C}^5\text{H}^4\text{Cl}^6\text{O}^3$; il prendrait naissance selon l'équation :



Il cristallise dans l'alcool en prismes rhombiques solubles dans les dissolvants organiques, f. à 129°. — La réduction de ce corps au moyen du zinc et de l'acide acétique fournit le composé *tétrachloro-*

correspondant $\text{CHCl}^2 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{O}-\text{CH}^2 \\ \text{O}-\text{CH}-\text{CHCl}^2 \end{smallmatrix}$, sous la forme d'aiguilles

blanches f. à 68°, solubles dans les dissolvants usuels sauf dans l'eau. — La potasse alcoolique bouillante transforme, par contre, le produit primitif en *tétrachlorodiméthényltrioxine*



paillettes f. à 75-79°, solubles dans l'alcool, l'acétone et le benzène bouillants. — L'action de l'ammoniaque alcoolique sous pression, à 180°, est moins énergique; elle donne naissance au composé

$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \begin{cases} \text{O-CH}_3 \\ \text{O-C=CCl}_3 \end{cases} \text{O} \quad (\text{pentachlorodiméthyltrioxine});$ aiguilles aplaties, volatiles avec la vapeur d'eau, f. à 69°, solubles dans les dissolvants usuels sauf dans l'eau.

Enfin, le composé résineux répond à la formule $\text{C}^3\text{H}^6\text{Cl}^6\text{O}^4$; la potasse alcoolique bouillante le dédouble en acides oxalique et glycolique.

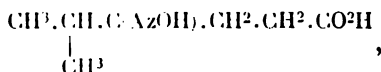
P. FREUNDLER.

Sur la tautomérie de l'éther acétylacétique; Karl SCHAUM (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1964-1967; 26.9.98). — M. Schiff a montré récemment que l'éther acétylacétique ordinaire est constitué par un mélange des deux modifications cétonique et énolique; que de plus l'addition d'une petite quantité de pipéridine favorise la production de la première modification, l'éthylate de sodium agissant en sens inverse (preuve par les combinaisons avec la benzyldène-aniline). M. Schiff attribue ces deux phénomènes à une action catalytique de la pipéridine ou de l'éthylate, action qui aurait pour résultat de déplacer la position d'équilibre du mélange des deux formes.

L'auteur rejette absolument cette théorie. S'il y avait tautomérisation de l'éther acétylacétique, on devrait constater une variation de la densité et de l'indice de réfraction, aussitôt après l'addition de pipéridine ou d'éthylate de sodium. Or si l'on fait l'expérience en ajoutant des quantités de ces deux réactifs assez faibles pour qu'elles n'altèrent pas par elles-mêmes la densité du produit (0^{gr},014 pour 50 gr. par exemple), on constate que même cinq jours après l'addition, la densité et l'indice n'ont pas varié d'une façon sensible; il n'y a donc pas eu déplacement de la position de l'état d'équilibre. L'auteur ne donne d'ailleurs aucune explication satisfaisante du phénomène observé par M. Schiff.

P. FREUNDLER.

Sur l'acide δ -diméthyllévulique (méthyl-2-hexanone-3-oïque; Ferd. TIEMANN et Fr. W. SEMMLER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2311-2313; 26.9.98). — Les auteurs ont identifié l'acide ω -diméthyllévulique qu'ils ont obtenu par oxydation de la tanacétophone avec l'acide δ -diméthyllévulique, décrit par M. Fittig et par M. Conrad. Cet acide fond à 42-43°. Son *oxime*



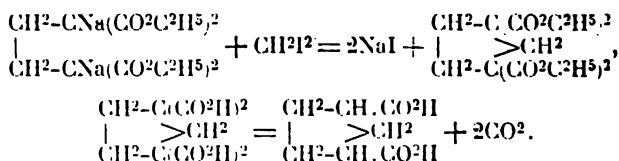
cristallise dans le benzène en prismes durs f. à 88-89°; le *dérivé argentique* constitue un précipité blanc, difficilement soluble dans l'eau bouillante.

E. FREUNDLER.

Action du malonate d'éthyle sodé sur les bromures $C^4H^3Br^2$;
V. IPATIEF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 391; 1898, fasc. 4). — Les principaux résultats de ce travail ont déjà été donnés d'après une première communication (*Bull.*, t. 20, p. 648), j'indiquerai seulement les propriétés de l'ac. diméthylallylmalonique, dont l'éther éthylique prend naissance dans la réaction du malonate d'éthyle sur le bromure du β -diméthyltriméthylène. On saponifie cet éther par une sol. alc. de KOH, en chauffant au B.-M. pendant 5 heures; on évapore à siccité et on enlève l'acide par l'éther; la sol. éthérée est évaporée après dessiccation sur $CaCl^2$, et on a une huile qui abandonnée dans le vide en présence de SO^4H^2 , se prend en une masse cristalline; par recristallisation dans le benzène, on obtient des prismes assez gros; F. $82^{\circ},5-83^{\circ},5$; cet acide est sol. dans l'eau, l'éther, le benzène, ins. dans la ligroïne. Il décolore rapidement la sol. de MnO^4K^2 et possède, par conséquent, une liaison éthylénique. Ses sels de K, Na, AzH^3 sont sol. dans l'eau, les sels des métaux lourds y sont insol. Le sel de Pb s'obtient sous forme de dépôt cristallin blanc par action de l'acétate de Pb sur le sel de AzH^4 ; les sels de Ca, de Ag ont même aspect que celui de Pb. — Chauffé au-dessus de son point de fusion, l'ac. diméthylallylmalonique perd CO^2 et se transforme en un acide monobasique non saturé qui n'a pas encore été étudié.

A. CORVSY.

Sur les deux acides pentaméthylènedicarboniques-1.3 stéréoisomériques; Karl Theodor POSPISCHILL (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1950-1957; 26.9.98). — L'auteur a préparé les deux acides pentaméthylènedicarboniques-1.3. (cis et cis-trans), en faisant réagir l'iodeure de méthylène sur l'éther butanetétracarbonique et en décomposant l'acide pentaméthylènetétracarbonique ainsi obtenu :



L'éther pentaméthylènetétracarbonique se prépare de la façon suivante : on chauffe en vase clos à 100° pendant 10 heures un mélange de 400 gr. d'éther butanetétracarbonique, de $77^{\circ},5$ d'iodeure de méthylène et de $13^{\circ},3$ de sodium dissous dans 150 gr. d'alcool absolu. Le produit brut non distillé est ensuite saponifié par la potasse alcoolique froide, à 15 0/0; l'acide pentaméthylènetétra-

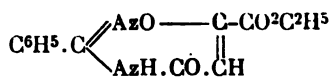
carbonique est transformé en sel de plomb, et ce dernier décomposé par l'hydrogène sulfuré. L'acide pentaméthylène-tétracarbone se présente sous la forme d'une masse cristalline soluble dans l'éther, qui fond à 186-188° en se décomposant. Les solutions aqueuses de cet acide perdent de l'acide carbonique à l'ébullition. — Pour préparer les acides dicarboniques isomériques, on chauffe l'acide tétracarbone à 160° jusqu'à fusion tranquille, puis on dissout le résidu (40 gr.) dans de l'anhydride acétique chaud (150 gr.); on soumet ensuite le produit à la distillation fractionnée dans le vide. La portion passant à 215-225° sous 90 mm. constitue l'anhydride de l'acide *cis*-pentaméthylène-dicarbonique $C_5H_8(CO)_2O$; cet anhydride cristallise dans l'éther acétique en tables clinorhombiques fusibles à 160-161°. — L'acide correspondant, obtenu en dissolvant l'anhydride dans de l'eau à 50°, se présente sous la forme de prismes aplatis, f. à 120-121°, solubles dans les dissolvants organiques sauf l'éther de pétrole. Chauffé à 180°, il se transforme partiellement dans l'isomère *cis-trans*, plus soluble dans le benzène, qui fond à 87-88°. On peut séparer les deux acides au moyen du tétrachlorure de carbone dans lequel l'acide *cis* est presque insoluble à 60°. — L'acide *cis* se transforme partiellement en acide *cis-trans* lorsqu'on le chauffe avec de l'eau ou de l'acide chlorhydrique à 180°, en vase clos. — L'auteur a déterminé les conductibilités spécifiques des deux acides. — L'acide *trans* peut inversement régénérer l'anhydride de l'acide *cis*, lorsqu'on le chauffe avec de l'anhydride acétique.

Les sels alcalins des deux acides constituent des masses hygroscopiques extrêmement solubles dans l'alcool et l'eau; les sels d'argent et de plomb sont des précipités blancs presque insolubles dans l'eau. — Le sel de calcium *cis* cristallise en tables clinorhombiques renfermant 2,5 mol. d'eau; il se dissout dans 5 part. d'eau à 30°. — Le sel *cis-trans* se dissout dans son poids d'eau à 20°; il se présente sous la forme de masses grenues. — Les sels de baryum cristallisent dans l'alcool à 40-50° en fines aiguilles. — L'éther méthylique de l'acide *cis* est liquide; il bout à 138-138°,5 sous 25 mm.; l'amide cristallise en aiguilles qui fondent à 224-226° en se transformant en imide $C_5H_8CO_2AzH$; tables f. à 155°, solubles dans l'eau chaude; Eb. > 300°. — La diamide cristallise dans l'alcool méthylique en paillettes f. à 224°.

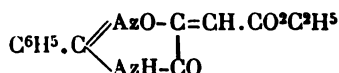
P. FREUNDLER.

Action des éthers chlorofumariques sur les amidoximes; G. WOLF (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2110-2112; 26.9.98). — Lorsqu'on chauffe au bain-marie une solution dans l'alcool absolu de benzé-

nylamidoxime et d'éther chlorofumarique en présence d'éthylate de sodium, on obtient, parmi les produits de la réaction, un composé doué de propriétés acides répondant à la formule $C^{13}H^{12}Az^2O^4$ et auquel l'auteur assigne l'une des constitutions suivantes :

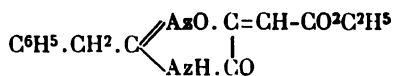


ou

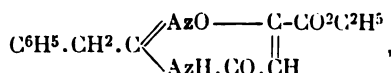


Ce corps cristallise en longues aiguilles soyeuses f. à 154° . Il n'est pas coloré par le chlorure ferrique et ne fixe pas le brome. Son *dérivé argentique* $C^{13}H^{11}Az^2O^4Ag$ fond à 94° . L'*éther méthylique* cristallise en paillettes f. à 104° , solubles dans l'alcool dilué. — L'acide correspondant est peu soluble dans les dissolvants organiques.

La phényléthénylamidoxime et l'éther chlorofumarique s'unissent de même pour donner naissance au composé



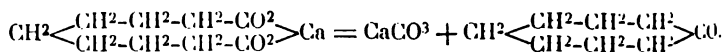
ou



qui fond à 158° .

P. FREUNDLER.

Sur l'azélaone et l'azélaol; K. G. Hans DERLON (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1957-1964; 26.9.98). — L'auteur a étudié les produits de la distillation sèche de l'azélaate de calcium pour y rechercher spécialement l'octométhylèneécétone qui doit se former suivant l'équation :



L'opération a été effectuée dans des cornues en verre sur des portions de 10 p. de sel mélangées de leur poids de chaux éteinte. On obtient d'abord une couche huileuse qu'on purifie par un entraînement dans un courant de vapeur, puis par des distillations fractionnées dans le vide. Finalement on isole trois portions bouillant respectivement vers $45-80^\circ$, $80-91^\circ$ et $91-105^\circ$ sous 22 mm. La deuxième fraction répond sensiblement à la formule $C^8H^{16}O$; elle

fournit un *dérivé bisulfite* cristallisé en petites paillettes extrêmement déliquescentes, qu'il a été impossible de purifier. — L'oxime correspondante est huileuse et se décompose partiellement à la distillation. La *semicarbazone* $C^9H^{17}Az^3O$ s'obtient facilement en mélangeant la fraction 80-91° avec du chlorhydrate de semicarbazide, de l'acétate de potasse et de l'alcool dilué; prismes blancs f. à 85°, solubles dans les dissolvants organiques. Les fractions 45-80° et 91-105° fournissent une certaine quantité de cette semicarbazone. — L'oxydation de la fraction 80-91° au moyen du permanganate en solution alcaline donne naissance à une certaine quantité d'acide subérique (10 0/0 de la quantité théorique). Il résulte de cela que l'octométhylènegétone (azélaone) prend naissance beaucoup plus difficilement que les isomères inférieurs par distillation sèche du sel de calcium de l'acide correspondant.

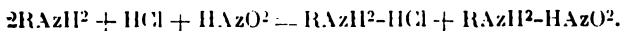
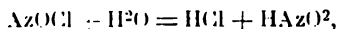
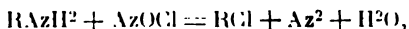
La réduction de l'octométhylènegétone au moyen du sodium et de l'alcool bouillant donne naissance à l'alcool correspondant (azé-

laol) $\begin{array}{c} CH^2-CH^2.CH^2.CH^2 \\ | \\ CH^2-CH^2.CH^2.CHOH \end{array}$; liquide peu soluble dans l'eau, bouil-

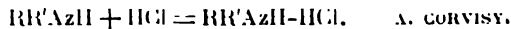
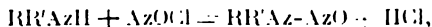
lant à 187-188° sous 746 mm.

P. FREUNDLER.

Action du chlorure de nitrosyle sur les amines de la série grasse ; V. SOLONINA (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 224; 1898, fasc. 3). — L'auteur a étudié l'action de $AzOCl$ sur 11 amines primaires et sur 4 amines secondaires. Les amines primaires échangent le groupe AzH^2 contre Cl , et la réaction peut se formuler ainsi :



Un tiers de l'amine passe à l'état de chlorure. En outre, il se forme des produits secondaires en petites quantités : 1° des nitrosamines, par suite de la formation, dans la réaction, d'une amine secondaire, aux dépens du chlorure et de l'amine en excès ; 2° avec des radicaux non saturés, $AzOCl$ s'unit par une double liaison ; 3° on obtient des produits résineux donnant la réaction de Liebermann pour les corps nitrosés. — Les amines secondaires donnent simplement des nitrosamines et des chlorhydrates d'amines :



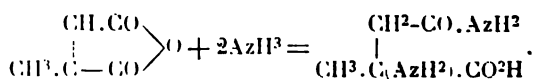
Action du chlorure de nitrosyle sur les diamines diprimaires; V. SOLONINA (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 334; 1898, fasc. 4). — L'auteur a étudié l'action de AzOCl sur 5 diamines; bien que le sens général de la réaction soit le remplacement de AzH^2 par Cl , le rendement en dichlorure n'est pas bien considérable et il se forme plus de produits secondaires qu'avec les monoamines. Néanmoins, cette réaction paraît être la plus convenable pour passer des diamines aux dichlorures, car ni la réaction de AzOBr , ni la réaction de Kijner (action de KOH sur les tétrabromodiamines) n'ont permis à l'auteur de passer des diamines aux carbures dihalogénés.

A. CORVSY.

Action de l'eau régale sur les amines primaires de la série grasse; V. SOLONINA (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 335; 1898, fasc. 4). — Quand on chauffe avec de l'eau régale les sels des amines primaires, Cl se substitue à AzH^2 , mais le rendement est faible et il se forme une grande quantité de produits plus riches en Cl .

A. CORVSY.

Sur la méthylasparagine; Arnaldo PIUTTI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2039-2053; 26.9.98). — L'auteur a préparé précédemment l'asparagine en faisant agir l'ammoniaque sur l'anhydride maléique. Il obtient de même la méthylasparagine en partant de l'anhydride citraconique :



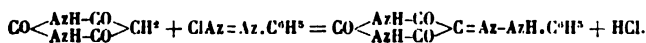
L'opération s'effectue dans un autoclave chauffé à 108-110°; on part de 30 cc. d'anhydride et de 250 cc. d'ammoniaque alcoolique bien saturée. Au bout de 6 heures, on évapore le produit pour chasser l'ammoniaque et l'alcool, et on transforme la méthylasparagine dans son *dérivé cuivrique*; lamelles clinorhombiques bleues solubles dans l'eau, répondant à la formule $(\text{C}^3\text{H}^6\text{Az}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. On décompose ensuite ce sel par un courant d'hydrogène saturé et on obtient la méthylasparagine (glutamine) sous la forme de tables rhombiques efflorescentes, qui renferment 1 mol. d'eau. La méthylasparagine fond à 254-256°; elle est peu soluble dans l'alcool, elle ne précipite pas les sels d'argent, de plomb ni de calcium et forme des sels très solubles. Le *chlorhydrate* est mal cristallisé.

L'acide méthylaspartique $(\text{C}^3\text{H}^6\text{AzO}^4)$, obtenu en chauffant la méthylasparagine avec de l'acide chlorhydrique, cristallise en

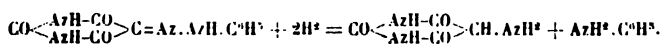
prismes f. à 232-234° avec décomposition. Il renferme 1 mol. d'eau, qu'il perd à 180°; il est insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther. Le sel de cuivre $C^3H^7CuAzO^4.4H^2O$ cristallise en lamelles hexagonales presque insolubles dans l'eau. — Cet acide méthylaspartique a été transformé dans l'acide α -méthylmaléique f. à 119°, décrit par M. Carius; il suffit pour cela de diriger un courant de vapeurs nitreuses dans une solution aqueuse concentrée du premier. Cet acide cristallise en prismes clinorhombiques déliquescents. Il forme des sels de plomb et d'argent très peu solubles. L'acide β -méthylmaléique fond à 122°. L'acide α peut être préparé en réduisant, par le zinc et l'acide chlorhydrique, l'acide chlorocitromalique, f. à 140°.

P. FREUNDLER.

Sur la préparation de la phénylhydrazone de l'alloxane à partir de l'acide barbiturique; O. KUHLING (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1972-1977; 29.9.98). — La phénylhydrazone de l'alloxane, dont la préparation directe est assez difficile, peut s'obtenir facilement en faisant réagir le chlorure de diazobenzène sur l'acide barbiturique en solution acide :

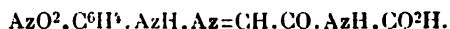


A cet effet, on verse peu à peu une solution de chlorure de diazobenzène préparée en partant de 2^{gr},4 d'aniline dans une solution aqueuse d'acide barbiturique (4^{gr},1), additionnée d'acide chlorhydrique. Précipité cristallin, jaune, f. à 284°, presque insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. — Le carbonate de soude bouillant transforme cette phénylhydrazone en un nouveau composé cristallisé, soluble dans l'alcool, f. à 165°. — En chauffant la même hydrazone avec de l'acide chlorhydrique et de l'étain en excès, on la transforme en uramile :



L'o.-nitrophénylhydrazone de l'alloxane se prépare par un procédé analogue; masse cristalline jaunâtre, f. > 310°, peu soluble dans l'eau et l'éther, soluble dans les autres solvants usuels et les alcalis en rouge. La réduction de ce composé fournit encore de l'uramile. — Lorsqu'on le chauffe avec du carbonate de sodium dilué, on le transforme en un composé $C^9H^8Az^4O^5$, qui cristallise en fines aiguilles jaunes, f. à 196°. Ce corps se dissout facilement dans l'eau et dans les dissolvants organiques; il se résinifie facile-

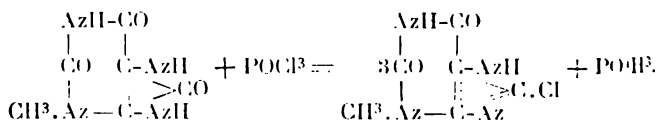
ment et possède des propriétés acides. L'auteur lui attribue la formule



La p.-nitrophénylhydrazone de l'alloxane fond $> 300^\circ$; petits cristaux solubles dans les alcalis caustiques et les dissolvants organiques sauf l'éther, peu solubles dans l'eau et les carbonates alcalins. Chauffée avec une quantité équimoléculaire de carbonate de sodium, cette phénylhydrazone se transforme dans le composé $\text{AzO}^2, \text{C}^6\text{H}^4, \text{AzH}, \text{Az} = \text{CH}, \text{CO}, \text{AzH}, \text{CO}^2\text{H}$; aiguilles microscopiques, f. à 194° , solubles dans les dissolvants organiques et dans les alcalis.

P. FREUNDLER.

Nouvelles synthèses des dérivés de la xanthine à partir des acides méthyluriques ; Emil FISCHER et Friedrich ACH (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1980-1988; 26.9.98). — Parmi les acides méthyluriques, seuls ceux qui renferment 2 méthyles dans le noyau alloxanique ont pu être transformés directement en dérivés xanthiques au moyen du perchlorure et de l'oxychlorure de phosphore. Les autres acides méthyluriques (acide 3.7-diméthylurique) fournissent, dans les mêmes conditions, les oxychloropurines correspondantes. Par contre, on peut effectuer la transformation en dérivés xanthiques si l'on évite la présence du perchlorure de phosphore : ainsi, si l'on chauffe l'acide méthyl-3-urique avec de l'oxychlorure, on obtient de la chloro-3-xanthine



On chauffe à 140° , en vase clos, un mélange d'acide méthyl-3-urique (1 p.) avec 8,5 p. d'oxychlorure pendant 5-6 heures, puis on chasse l'excès de ce dernier dans le vide et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool bouillant. La méthyl-3-chloroxanthine cristallise en palettes anhydres ou en prismes renfermant 1 mol. d'eau. Elle se décompose vers 345° et se dissout facilement avec les acides et les alcalis en formant des sels ; celui d'ammonium et celui de baryum sont en aiguilles. La méthylchloroxanthine est le produit de la réaction de la murexide ; elle régénère l'acide méthyl-3-urique lorsqu'on la chauffe avec de l'acide chlorhydrique à 125° . On peut la transformer en chlorothéobromine $\text{C}_7\text{H}_7\text{Az}^4\text{O}_2\text{Cl}$ ou la chlorurer à 90° en vase clos avec de l'iode de méthyle et de la potasse

3 0/0, ou encore avec du méthylsulfate de potassium à 150°. Le produit est recristallisé dans 250 p. d'eau bouillante; aiguilles prismatiques f. à 291°, solubles dans les alcalis en formant des sels et dans les acides minéraux concentrés, peu solubles dans l'alcool. — La réduction de cette chlorothéobromine en théobromine s'effectue facilement par le procédé ordinaire (iodure de phosphonium et acide iodhydrique). De même, on peut transformer la chlorothéobromine en chlorocaféine en la chauffant à 90°, en tube scellé, avec 1 mol. d'iodure de méthyle et de la potasse. Ces 2 dernières réactions permettent de fixer la position du groupe méthyle dans la chlorométhylxanthine et, par suite, dans l'acide méthyl-3-urique (α-méthylurique). — La chlorothéobromine peut être préparée facilement en chauffant quelque temps au bain-marie 1 p. de théobromine avec 4 p. de chlorure d'iode. — La réduction de la chlorométhyl-3-xanthine, au moyen de l'acide iodhydrique et de l'iodure de phosphonium, donne naissance à la *méthyl-3-xanthine*; fines aiguilles peu solubles dans les dissolvants organiques, solubles dans les alcalis et dans les acides en formant des sels (aiguilles ou tables) et qui se décomposent sans fondre > 360°. Le *chlorhydrate* et le *nitrate* cristallisent en aiguilles, l'*iodhydrate* en prismes; le *dérivé argentique* est stable à la lumière. — La méthylation de la méthyl-3-xanthine fournit, suivant les proportions employées, tantôt de la théobromine, tantôt de la caféine.

En chauffant l'acide diméthylurique-3.7 avec un excès d'oxychlorure à 150°, on le transforme en chlorothéobromine.

On connaît actuellement 5 acides méthyluriques (1, 3, 7, 9, acide β-méthylurique de M. von Lobenz; or, il n'y a dans la formule de l'acide urique que 4 atomes d'hydrogène remplaçables par des groupements CH₃; il faut donc admettre l'existence de stéréo-isomères comparables aux dérivés fumariques et maléiques.

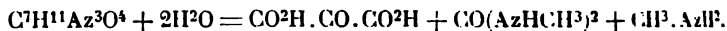
P. FREUNDLER.

Contribution à l'étude de l'allocalféine; Henry A. TORREY (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2159-2163; 26 9.98). — L'auteur a étudié les produits de déboullement de l'allocalféine découverte par M. E. Fischer. — Chauffée avec de l'eau, l'allocalféine perd de l'acide carbonique en donnant de l'acide allocalfurique :

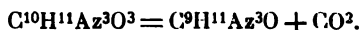


aiguilles f. à 158°, ou prismes f. à 165°, solubles dans des dissolvants organiques et dans l'eau. — Lorsqu'on chauffe cet acide avec

de la baryte et de l'eau, on le dédouble en méthylamine, en acide mésoxalique et en diméthylurée :



Si on maintient la température à 40°, on obtient, par contre, de la diméthylurée et le sel de baryum d'un *acide méthylamidomésoxalique* $\text{CO}^2\text{H}.\text{CO}.\text{COAzH}.\text{CH}^3$, qui est incristallisable, mais dont la phénylhydrazone se présente sous la forme d'aiguilles jaunes, fusibles avec décomposition vers 158°. La soude froide à 30 0/0 transforme cette phénylhydrazone en un *dérivé sodé* cristallisé. Si l'on chauffe à 100°, ce dernier se redissout, puis l'on obtient un nouveau corps répondant à la formule $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{Az}^3\text{O}$ qui a pris naissance, suivant l'équation :



Paillettes f. à 205-209°, solubles dans l'acétone et l'alcool, peu solubles dans l'eau.

P. FREUNDLER.

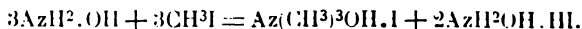
Sur l'hydroxylamine; E. WAGNER (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 330; 1898, fasc. 4). — D'après les propriétés de l'hydroxylamine et de certains des produits de substitution de ce corps, l'auteur conclut que le moyen le plus simple d'expliquer les propriétés de l'hydroxylamine serait de la considérer comme l'amide du peroxyde d'hydrogène.

A. CORVSY.

Sur l'hydroxylamine; S. KOLOTOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 331; 1898, fasc. 4). — Au sujet de la note précédente, l'auteur indique qu'il possède déjà un certain nombre d'expériences qui montrent que l'hydroxylamine est l'amide du peroxyde d'hydrogène, qui est, comme on sait, doué de propriétés acides. Il continue son travail.

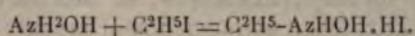
A. CORVSY.

Sur l'alcoylation de l'hydroxylamine; A. HANTZSCH et W. HILLAND (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2058-2067; 26.9.98). — Divers auteurs ont montré que l'action de l'iodeure de méthyle sur l'hydroxylamine donne immédiatement naissance à l'iodeure de triméthylhydroxylamine :



Les auteurs ont préparé un certain nombre de sels de cette triméthylhydroxylamine. La base libre est extrêmement peu stable et elle se réduit en présence des sels d'argent, etc., en donnant de la

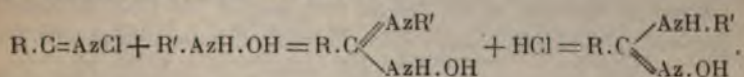
triméthylamine. Elle se rapproche, par certaines de ses propriétés, de l'oxyde de triéthylamine préparé par M. Bewad. L'iodure $(\text{CH}_3)_3\text{Az}.\text{OH}.\text{I} + 0,5\text{H}_2\text{O}$ s'obtient facilement en chauffant 10 p. de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans de l'alcool absolu et additionnés préalablement de méthylate de sodium, avec 20 gr. d'iodure de méthyle jusqu'à ce que la liqueur se colore en brun. Après avoir éliminé les premiers dépôts cristallins (chlorure de sodium, iodhydrates basiques d'hydroxylamine), on obtient l'iodure cherché sous forme de prismes solubles dans l'alcool et l'eau, insolubles dans l'éther. Cet iodure fond à 130° . — Le chlorure cristallise en aiguilles blanches, anhydres, qui fondent à 218° ; le chloroplatinate $[(\text{CH}_3)_3\text{Az}(\text{OH}).\text{Cl}]^2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ se décompose vers $215-216^\circ$, rhomboédres efflorescents solubles dans l'eau. — Le picrate cristallise en aiguilles jaunes f. $197-198^\circ$; le sulfate neutre est sirupeux; le carbonate se présente sous la forme de tables déliquescentes possédant une réaction alcaline. — La solution de la base est peu stable, surtout en présence des alcalis et de zinc. — Le nitrométhane ne réagit pas sur le zinc-méthyle pour donner de l'oxyde de triéthylamine. — L'iodure d'éthyle s'unit à l'hydroxylamine pour donner uniquement de l'iodhydrate d'éthylhydroxylamine



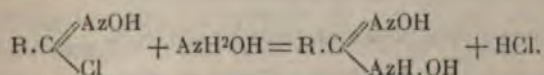
Ce sel cristallise en prismes hygroscopiques f. à 75° . Rendement 30-40 0/0. Le chlorhydrate est huileux.

P. FREUNDLER.

Sur les oxyamidoximes, une nouvelle classe de dérivés de l'hydroxylamine; H. LEY (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2126-2129; 26.9.98). — On sait que les hydroxylamines réagissent sur les imides chlorées en donnant naissance à des oxyamidines qui se transforment immédiatement en anilidoximes :



Si l'on fait agir l'hydroxylamine sur les acides chlorohydroxamiques, la transposition ne peut se faire, car il n'y a plus de tautomères possibles :



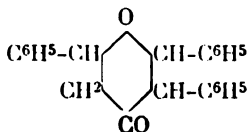
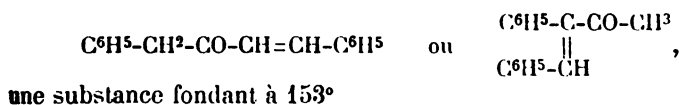
L'auteur a donné le nom d'oxyamidoximes aux composés répondant à cette formule générale $\text{R}.\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{Az}.\text{OH} \\ \searrow \text{AzH}.\text{OH} \end{array}$.

La benzényloxyamidoxime $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \text{AzOH} \\ \text{AzH.OH} \end{smallmatrix}$ s'obtient en mélangeant des solutions éthérées d'acide chlorobenzhydroxamique et d'hydroxylamine libre en excès (préparée en décomposant le chlorhydrate par l'éthylate de sodium). Au bout de 12 heures on chasse l'éther dans le vide et on fait cristalliser le résidu dans un mélange d'éther acétique et de ligroïne. On peut aussi employer directement le produit de l'action du chlore sur l'acide benzhydroxamique. La benzényloxyamidoxime cristallise en tables brillantes, f. avec décomposition vers 115° ; elle est soluble dans l'eau et dans les dissolvants organiques, sauf dans la ligroïne. Le chlorure ferrique la colore en bleu. Elle est douée de propriétés acides et forme un sel de cuivre $C^{14}H^{14}Az^4O^4Cu$; paillettes bronzées, insolubles dans l'eau et dans les dissolvants organiques. Les solutions aqueuses de benzényloxy-amidoximes précipitent en jaune par le chlorure mercurique et sont colorées en bleu par les alcalis; elles réduisent à froid les sels d'argent et la liqueur de Fehling. L'anhydride acétique décompose la benzényloxy-amidoxime à froid en donnant du nitrile benzoïque et des produits gazeux. P. FREUNDLER.

Sur l'acide formhydroxamique; G. SCHRÖTER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2190-2193; 26.9.98). — L'auteur prépare l'acide formhydroxamique $(HO).CH-Az.OH$ de la façon suivante: On mélange des quantités équimoléculaires d'hydroxylamine en solution dans l'alcool méthylique et de formiate d'éthyle, et l'on abandonne le tout à la température ordinaire pendant quelques jours. On évapore ensuite l'alcool dans le vide. L'acide formhydroxamique cristallise en paillettes f. à 74° ; il se décompose violemment vers $85-90^\circ$, lentement à froid en donnant principalement de l'hydroxylamine, de l'acide cyanique, de l'eau, de l'ammoniaque, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique. — L'acide formhydroxamique est très soluble dans l'alcool et dans l'eau et insoluble dans l'éther. Son sel de cuivre $HC \begin{smallmatrix} \text{Az}^4O^4 \\ \text{O} \end{smallmatrix} Cu$ constitue un précipité vert. Les éthers de l'acide formhydroxamique ne paraissent pas pouvoir être préparés facilement. Lorsqu'on chauffe l'acide formhydroxamique avec du formiate d'éthyle à 150° , en vase clos, on obtient une benzylformoxy-amidoxime $HC \begin{smallmatrix} \text{Az.OH}^4H^7 \\ \text{AzH.OH}^4H^7 \end{smallmatrix}$ sous forme d'un liquide bouillant à 170° sous 15 mm. — Si l'on élève la température jusq'à 160° , il se forme un autre corps qui bout à 188° sous 15 mm. et que les auteurs se réservent d'étudier.

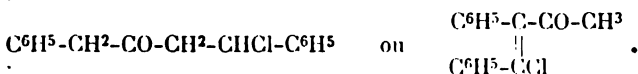
P. FREUNDLER.

Condensation avec la phénylacétone (II) ; G. GOLDSCHMIEDT et G. KNOPFER (*Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 406-427 ; 8.10.98). — Les auteurs ont montré, dans un premier mémoire, que la condensation de la phénylacétone avec l'aldéhyde benzylique, en présence de la lessive de soude ou de l'acide chlorhydrique gazeux, donnait naissance à trois corps : une acétone non saturée, fondant à 71° de constitution :



et un corps fondant à 175° qui n'a pu être étudié faute de substance.

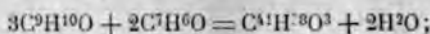
La condensation par l'acide chlorhydrique conduit à une *acétone chlorée* $\text{C}^{16}\text{H}^{15}\text{ClO}$, qui fond à 140° et qui possède l'une des deux formules :



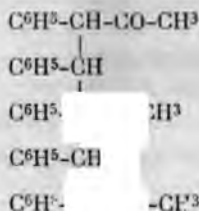
on l'a distillée dans une petite cornue dans le but de la décomposer en un mélange d'un hydrocarbure et d'un chlorure d'acide ; la seconde formule devant donner du chlorure d'acétyle et du stilbène. En réalité, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il distille une acétone $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}$, isomère de la première décrite et fondant à 53°. La potasse concentrée, ou mieux la potasse alcoolique, conduit au même résultat. Cette acétone chlorée, distillée avec 3 fois son poids de chaux, fournit un produit fondant à 122°, qui fixe le brome pour donner un *dibromure* fusible à 235°. L'hydroxylamine la transforme en une oxime, exempte de chlore, en belles aiguilles soyeuses, fondant à 153°. Cette oxime est insoluble dans les alcalis et dans les acides ; avec l'anhydride acétique, elle fournit un *dérivé acétylé* fondant à 92°. Le cyanure de potassium transforme la cétone chlorée en une *cyanhydrine* fusible à 193°. L'acétone $\text{C}^{16}\text{H}^{15}\text{O}$ se combine à l'hydroxylamine pour donner la même oxime que donne la cétone chlorée ; elle ne donne pas de dibromure cristallisé. Un isomère fusible à 71° donne, au contraire, un dibromure en aiguilles soyeuses fondant à 93°.

ANALYSE DES TRAVAUX ETRANGERS.

ation au moyen de la potasse donne naissance principalement au composé fondant à 153° et à l'isomère fondant à 71°. Dans une préparation, on a en de plus une plus forte quantité de la substance signalée plus haut et fondant à 175°. Elle répond à la formule $C^{41}H^{38}O^3$ et a pris naissance suivant l'équation :



sa constitution doit être :

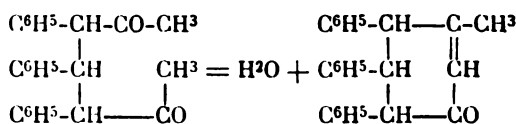


Dans une condensation au moyen de l'acide chlorhydrique, on a obtenu une masse poisseuse qui s'est redissoute dans l'acide chlorhydrique; on a obtenu une substance cristallisée, fondant à 140° et de composition :



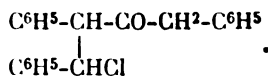
de l'acide chlorhydrique, on a obtenu une substance cristallisée, fondant à 140° et de composition :

Il y a eu d'abord formation d'environ 1,5 p. de dicétone, qui, comme les corps analogues, a formé sa chaîne en perdant une molécule d'eau (Knøvenagel).



Le (3.4.5.6)-méthyltriphényl- Δ_2 -cétocyclohexène donne naissance à un oxime fondant à 204°.

Le dibenzylcétone se condense avec l'aldéhyde benzylique, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en donnant une cétone chlorée fusible à 143° et qui ne peut être que

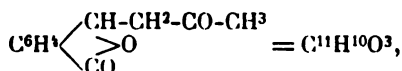


Chauffée au bain de métal, cette substance se dédouble en chlorure de phénylacétyle et stilbène.

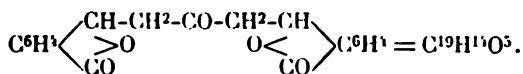
La condensation de l'aldéhyde benzylique et de la phénylacétone sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, donne naissance à un hydrocarbure fondant à 120° et de composition $C^{14}H^{12}$; le rendement est faible.

L. BOUVEAULT.

Condensation de l'acide phthalaldéhydrique avec l'acétone et l'acétophénone; A. HAMBURGER (*Mon. Ch.*, t. 49, p. 427-456; 8.10.98). — La condensation de l'acide phthalaldéhydrique avec l'acétone, en présence de la soude, donne naissance à deux lactones: l'une, soluble dans l'eau, fond à 67-68° et a pour constitution

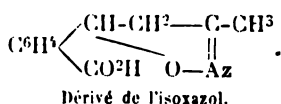
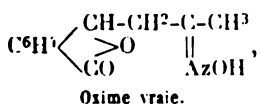


l'autre, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, fond à 157° et a pour constitution



Dans cette réaction de condensation, on observe toujours une réaction secondaire produite par l'alcali sur l'acide phthalaldéhydrique qui, à la manière des aldéhydes aromatiques, est transformé en un mélange d'acide phtalique et de phtalide.

L'oxime de la lactone fusible à 157° que l'auteur nomme *diphtalidediméthylcétone* fond à 197-203°; l'oxime de la *phthalidediméthylcétone* fond à 127-128°; bouillie pendant quelque temps avec de l'eau elle se transforme dans une substance fondant à 59-61°, ce que l'on pourrait expliquer par les deux formules



Cette isomérisie ne semble pas devoir être expliquée ainsi, car ces deux substances ont l'une et l'autre des propriétés très voisines; en particulier elles sont l'une et l'autre aisément décomposées par les acides, ce qui exclut l'idée d'un dérivé de l'isoxazol. L'auteur croit plutôt avoir affaire à une stéréo-isomérisie.

L'isomérisation de ces deux oximes par la méthode de Beckmann conduit à une seule et même substance, cristallisée en aiguilles courtes, fusibles à 99-101°.

La condensation avec l'acétophénone conduit à un acide cris-

tellur. fondant à 141-142°, qui constitue la *phthalide-méthylbenzylphé-*
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$
 tone $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ et dont l'oxime fond à 131-132°.

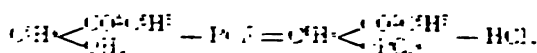
Dans la préparation de cette oxime, on obtient une petite quantité d'une substance fondant à 215°, insoluble dans les acides. La *paraphthalazone* fond à 118-123°, elle est isomérisée par l'eau et taut. fond à 172° et donne un produit fondant à 171-173°.

L. BOUTVILLER.

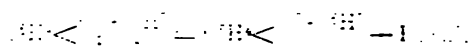
Sur la distillation de la phthalide avec la chaux: H. KREEMER
Monat. Chem. 19, p. 450-458; 8.10.98. — La phthalide cristallise avec la chaux vive, formant du benzène, du toluène et de l'acétylène. Il reste un résidu cristallin.

L. BOUTVILLER.

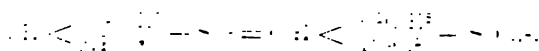
Sur l'acide salicylo-o-phosphinique: A. MICHAELIS et W. KERKHOF
Zeits. Chem. 34, p. 2172-2173; 26.9.98. — L'acide salicylo-o-phosphinique est obtenu par l'acide phosphorique sur le salicylate de phényle en quantités équimoléculaires. On obtient une *tri-alkoxyphosphine*
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OOC}_6\text{H}_5)_3$
 sous la forme d'une masse cristalline blanche, n. 44, soluble dans l'eau et les alcalis :



Si l'on chauffe le tri-alkoxyphosphine, il se forme une certaine quantité d'acide salicylo-o-phosphinique :

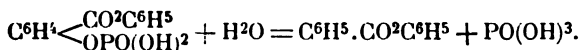


Il est soluble dans les acides et dans les alcalis. Il est obtenu par l'acide phosphorique sur le salicylate de phényle en quantités équimoléculaires. Il est cristallin et fond à 120°. — Il est isomérique avec l'acide salicylo-o-phosphinique. — L'acide salicylo-o-phosphinique est obtenu par l'acide phosphorique sur le salicylate de phényle en quantités équimoléculaires. Il est cristallin et fond à 120°. — Il est isomérique avec l'acide salicylo-o-phosphinique.

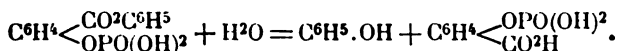


On a obtenu l'acide salicylo-o-phosphinique par l'acide phosphorique sur le salicylate de phényle en quantités équimoléculaires. Il est cristallin et fond à 120°. — L'acide salicylo-o-phosphinique est obtenu par l'acide phosphorique sur le salicylate de phényle en quantités équimoléculaires. Il est cristallin et fond à 120°. — L'acide salicylo-o-phosphinique est obtenu par l'acide phosphorique sur le salicylate de phényle en quantités équimoléculaires. Il est cristallin et fond à 120°.

énique d'o.-chlorophosphine. Il cristallise en paillettes nacrées renfermant 1 mol. d'eau, solubles dans l'eau et les dissolvants organiques chauds. Il fond à 62° lorsqu'il est hydraté; l'acide anhydre fond à 88°. L'eau bouillante dédouble ce composé suivant l'équation :

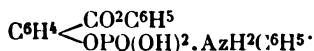


L'acide chlorhydrique chaud agit de même, tandis que l'action des alcalis à froid fournit du phénol et de l'acide *salicylphosphinique*



Le sel d'argent $\text{C}^6\text{H}^4\text{<}\begin{smallmatrix}\text{CO}^2\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{OP(OAg)}^4\end{smallmatrix}$ est peu stable. Le sel normal

$\text{C}^6\text{H}^4\text{<}\begin{smallmatrix}\text{CO}^2\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{OP(OAg)}^3\end{smallmatrix}$ se présente sous la forme d'une poudre cristalline. Le sel de plomb $\text{C}^{13}\text{H}^9\text{PbPO}^6$ cristallise en paillettes blanches. — Le sel d'aniline fond à 161°; aiguilles blanches solubles dans l'alcool et l'eau bouillante. Il a pour formule



Le sel de phénylhydrazine cristallise en aiguilles fusibles à 140°. L'éther diéthylique obtenu en traitant l'oxychlorophosphine par l'alcool bouillant, ou par l'éthylate de sodium, constitue un liquide huileux, bouillant à 105-115° sous 13 mm. L'éther diphenylique fond à 76-77°. Cristaux solubles dans l'alcool. La dianilide cristallise en aiguilles blanches. f. à 174-175°, solubles dans les dissolvants organiques. La di-*p-toluidide* fond à 146° et la diphenylhydrazide à 170°; aiguilles blanches. — Le chlorhydrate d'aniline réagit à 180° sur l'oxychlorophosphine en présence de xylène pour donner naissance à un dérivé oxyphosphazoïque $\text{C}^6\text{H}^4\text{<}\begin{smallmatrix}\text{CO}^2\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{OPO=Az.C}^6\text{H}^5\end{smallmatrix}$ qui cristallise dans le benzène en paillettes incolores, f. à 152°, et qui est volatil sans décomposition.

P. FREUNDLER.

Sur quelques acétals et quelques aldéhydes de la série aromatique; Emil FISCHER et Erwin HOFFA (*D. ch. G.*, t. 31, p. 1989-1998; 26.9.98). — Tandis que les acétals des aldéhydes aromatiques vraies sont difficiles à préparer par le procédé à l'alcool et au gaz chlorhydrique, ceux des aldéhydes mixtes (phénylacétique, etc.) peuvent être obtenus très facilement. — L'acétal méthylique de l'aldéhyde phénylacétique $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CH}(\text{OCH}^3)^2$

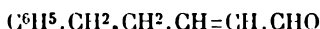
s'obtient en laissant reposer 2 jours à froid un mélange d'aldéhyde phénylacétique (4 p.) et d'alcool méthylique renfermant 1 0/0 de gaz chlorhydrique (4 p.). Le produit, précipité par l'eau, est lavé, puis rectifié. Rendement 95 0/0. L'acétal pur bout à 219-221° sous 754 mm. et possède une odeur faible; $d_{18} = 1,0042$.

L'acétal diméthylque de l'aldéhyde cinnamique



se forme de la même manière, quoique plus lentement; rendement 70 0/0. Le produit pur bout à 127-129° sous 14 mm.; $d_{17} = 1,021$. Il possède une odeur de fruit et fournit, par réduction au moyen du sodium (4 p.) et de l'alcool absolu bouillant (52 p.), l'acétal correspondant de l'aldéhyde phénylpropionique $C^6H^5.CH^2.CH^2.CH(OCH^3)_2$; liquide bouillant à 114° sous 15 mm. et à 240-241° sous la pression normale. L'aldéhyde elle-même s'obtient en chauffant l'acétal (1 p.) avec de l'acide sulfurique à 3 0/0 (50 p.), au réfrigérant ascendant, dans une atmosphère d'acide carbonique; le dérivé bisulfite cristallise en paillettes blanches solubles dans l'eau. Rendement 50 0/0 de la théorie. L'aldéhyde hydrocinnamique bout à 104-105° sous 13 mm. et à 221-224° sous 744 mm. L'oxime fond à 93-94°.

La condensation de l'aldéhyde phénylpropionique (1 p.) avec l'aldéhyde acétique (1,5 p.) en présence de soude à 10 0/0 (1 p. dans 500 p. d'eau), donne naissance à l'aldéhyde



qui bout à 140-141° sous 18 mm. Rendement 18 0/0. L'acide correspondant fond à 102°,5. — La phénylhydrazone cristallise en aiguilles jaunes f. à 100°, et l'oxime en prismes f. à 109°, solubles dans l'éther, insolubles dans la ligroïne. — Le diméthylacétal de l'aldéhyde phénylglycérique $C^6H^5.CH(OH).CH(OH).CH(OCH^3)_2$ a été préparé en oxydant à 0° l'acétal de l'aldéhyde cinnamique (15 p.) par le permanganate (13,5 p. dans 370 p. d'eau) en présence de soude à 33 0/0 (10 cc.). On épuise ensuite par l'éther. L'acétal en question cristallise en paillettes brillantes f. à 79-80°, solubles dans l'eau bouillante et les dissolvants organiques sauf la ligroïne. Il bout sans décomposition sous la pression normale. L'aldéhyde correspondante s'obtient en saponifiant l'acétal par l'acide chlorhydrique à 0,25 0/0 à 50°; la solution ainsi obtenue réagit sur la phénylhydrazine et sur le bisulfite. L'hydrazone



cristallise dans l'alcool en prismes blancs f. à 170°,5, solubles dans

les dissolvants organiques sauf dans la ligroïne. Le *dérivé bisulfurique* est en aiguilles solubles dans l'eau. — Si l'on prolonge l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acétal ou si l'on emploie de l'acide sulfurique à 1 0/0, on obtient des cristaux blancs peu solubles dans l'eau et dans l'éther, qui fondent entre 114 et 125° et qui constituent peut-être un polymère de l'aldéhyde phénylglycérique; ce composé est décomposé par l'eau bouillante; il s'unit avec la phénylhydrazine pour donner naissance à l'hydrazone décrite plus haut.

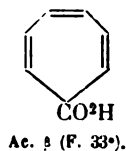
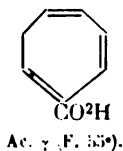
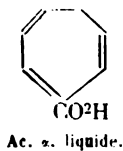
P. FREUNDLER.

Remarques sur l'acide allocinnamique; C. LIEBERMANN (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2095-2098; 26.9.98). — L'auteur a obtenu de la *truxone* (C^9H^6O)^a en broyant à froid de l'acide allocinnamique avec de l'acide sulfurique concentré; paillettes blanches f. à 295°, solubles dans l'acide acétique.

M. Erlenmeyer aurait obtenu un nouvel acide isocinnamique en faisant cristalliser l'acide allocinnamique dans de l'alcool renfermant du bromure de zinc. L'auteur a répété ces expériences avec un résultat négatif. D'après lui, l'acide allocinnamique peut être conservé sans altération pendant des mois, à condition qu'il ne soit pas exposé à une vive lumière.

P. FREUNDLER.

Sur l'acide p.-pseudophénylacétique; Eduard BUCHNER (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2241-2247; 26.9.98). — On connaît 4 acides isophénylacétiques (cycloheptatriène-méthylolique) qui diffèrent par la position des doubles liaisons :



L'acide *pseudophénylacétique* aurait la constitution :



Les acides α et β -isophénylacétique fixent directement 2 moi.
soc. CHIM., 3^e SÉR., T. XX, 1898. — Trav. étrang. 59

d'acide bromhydrique à froid, pour donner un *dérivé dibromé saturé* f. à 164°. — En traitant ce dernier successivement par le sodium et l'alcool amylique bouillant, puis par le permanganate en présence de carbonate de sodium, on obtient un mélange d'*acide cycloheptane méthylloïque* $C^7H^{13}.CO^2H$ et d'un produit solide $C^8H^{12}O^3$, qu'on purifie par des lavages à la ligroïne et des cristallisations dans l'éther; prismes f. à 126°, solubles dans les alcalis.

Si l'on réduit le dérivé dibromé primitif par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, à froid, on obtient un *acide bromocycloheptène-méthylloïque* $C^7H^{10}Br.CO^2H$ qui cristallise dans l'alcool faible en paillettes f. à 151°. Les sels d'argent, de mercure, de plomb et de cuivre sont peu solubles. L'*amide* se présente sous la forme d'aiguilles incolores, f. à 135°, solubles dans l'eau et dans l'éther.

En chauffant l'acide α -isophénylacétique avec de l'acide bromhydrique à 100°, on obtient un dérivé dibromé non saturé qui se décompose à 153°, et un dérivé tribromé saturé, fondant à 199°. Le premier est identique à l'acide tribromotétrahydro-p-toluique de MM. Einhorn et Willstaetter. — Le second constitue l'*acide tribromocycloheptane-méthylloïque* $C^8H^{11}O^3Br^3$; prismes rhombiques f. avec décomposition vers 199°.

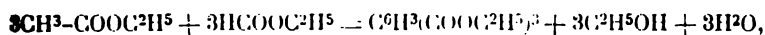
P. FREUNDLER.

Sur l'acide β -isophénylacétique; Eduard BUCHNER et Ferdinand LINGG (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2247-2250; 26.9.98). — L'éther β -isophénylacétique prend naissance lorsqu'on chauffe dans le vide l'éther pseudophénylacétique correspondant. — L'acide lui-même fixe le brome en solution acétique à froid, pour donner un *acide dibromocycloheptène-méthylloïque* $C^7H^9Br^2.CO^2H$; croûtes cristallines f. avec décomposition vers 164°. — L'*acide tétrabromocycloheptène méthylloïque* s'obtient en traitant par le brome (25^r,6) une solution acétique d'acide β -isophénylacétique (1 gr.). Le produit solide est purifié par des cristallisations dans l'acide acétique; prismes f. à 194° avec décomposition. Le même produit peut être obtenu à partir de l'acide α -isophénylacétique. Dans ce cas, on obtient un tétrabromure isomérique, beaucoup plus soluble dans l'acide acétique, et qui fond en se décomposant vers 176-178°.

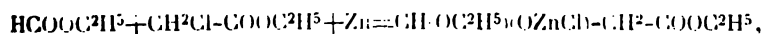
Lorsqu'on chauffe l'acide β -isophénylacétique pendant 48 heures avec de la potasse alcoolique, on le transforme en *acide γ -isophénylacétique*, dont l'amide fond à 94-97°. L'acide lui-même est liquide; il paraît identique à l'acide p-méthylènedihydrobenzoïque de MM. Einhorn et Willstaetter.

P. FREUNDLER.

Action du zinc sur le mélange de monochloracétate d'éthyle et de formiate d'éthyle. Synthèse de l'acide trimésique; S. REFORMATSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 280; 1898, fasc. 3). — Le mélange des éthers chloracétique (186 gr.) et formique (96 gr.) est versé sur Zn sec et chauffé au B.-M. pendant plusieurs jours, et vers la fin, on porte jusque vers l'ébullition. Le produit est décomposé par l'eau, ce qui est assez difficile, car la masse coagulée ne se laisse pas facilement pénétrer; enfin, il se sépare ZnO et au-dessus de la liqueur surnage une huile brune, épaisse (30 gr.); de la sol. aq. on retire, au moyen de l'éther, une nouvelle quantité du même produit (43 gr.); cette huile laisse déposer des cristaux, mais il reste un acide brun, épais, incristallisable, ne distillant pas dans un courant de vapeur d'eau; les sels de cet acide ne cristallisent pas non plus. Le produit principal est cet acide incristallisable; les cristaux, qui sont en quantité moindre, sont l'éther éthylique d'un acide solide. L'étude de cet acide et de ses sels a présenté de grandes difficultés; le résultat de la réaction était différent de celui qu'on attendait et on a reconnu que les sels ne perdaient leur eau de cristallisation qu'à température élevée (160-200°); néanmoins, l'analyse et l'ensemble des propriétés physiques et chimiques prouvent que le corps cristallisé est l'éther éthylique de l'ac. trimésique; l'ac. et les principaux sels ont été analysés et caractérisés. — Quant à l'acide incristallisable, il n'a pas encore été déterminé. — Dans la réaction étudiée, l'auteur espérait obtenir soit l'acide $\text{COOH-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-COOH}$, soit le corps $\text{CH}_2\text{(OH)(OC}_2\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-COOH}$ ou bien $\text{CH}_2\text{(OH)}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ qui, par perte d'eau, doit donner l'acide aldéhyde $\text{COH-CH}_2\text{-COOH}$; la formation d'acide trimésique ne s'explique pas facilement. L'éther de cet acide pourrait être considéré comme formé par la condensation de 3 mol. d'acétate d'éthyle et de 3 mol. de formiate d'éthyle avec élimination d'eau et d'alcool :

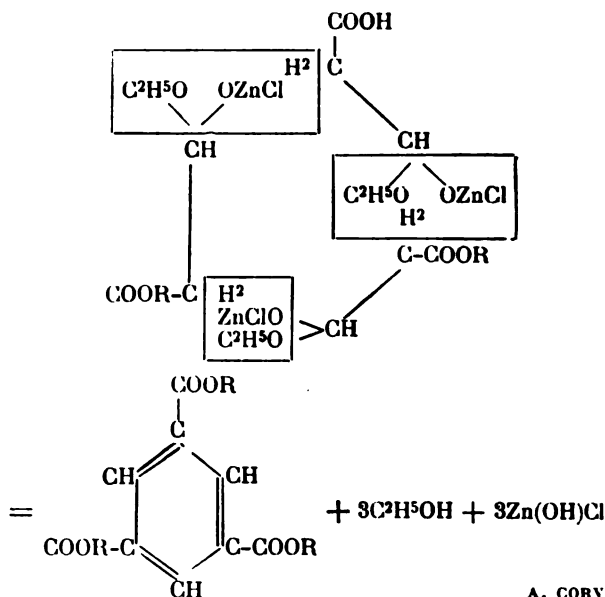


et on pourrait supposer que cette condensation est produite par ZnCl, mais l'expérience directe n'a pas vérifié cette hypothèse. Piutti a trouvé que l'ac. trimésique se forme par la condensation de 3 mol. d'acide $\text{COH-CH}_2\text{-COOH}$; or, le premier produit de la réaction de Zn sur le mélange des éthers est un dérivé de cet acide :



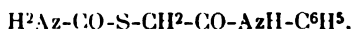
qu'on peut considérer comme un éther de l'ac. $\text{HO-CH-CH}_2\text{-COOH}$:

l'ac. trimésique doit même se former par la condensation du composé zincique, car on peut l'extraire par l'éther avant la décomposition par l'eau, la réaction serait :

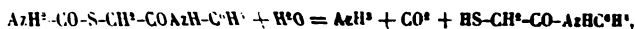


A. CORVISY.

Sur la constitution des acides phényl-thio-hydantoïques;
Nicolo RIZZO (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 356; 25.6.98). — Sous le nom d'ac. phényl-thio-hydantoïque, on connaît trois ac. différents, celui d'Aschan n'existant que sous forme d'anhydride et ceux de P. Meyer $\text{COOH-CH}^2\text{-S-C(=AzH)-AzH.C}^6\text{H}^5$, et de Jäger: $\text{COOH-CH}^2\text{-S-C(AzH}^2\text{)=Az.C}^6\text{H}^5$. L'auteur, dans le présent travail, ne s'occupe que de ce dernier qui prend naissance par l'action réciproque de l'aniline, du sulfocyanure d' AzH^3 et de l'ac. monochloracétique, et montre que cette substance ne possède pas la constitution indiquée par Jäger, mais la suivante :



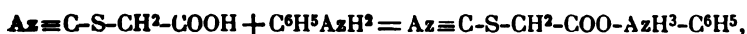
c'est-à-dire représente l'anilide de de l'ac. carbamino-thioglycolique. — L'auteur déduit cette constitution des réactions suivantes: Insolubilité de la substance dans AzH^3 et CO^3Na^2 , dégagement d' AzH^3 sous l'action de NaOH . — Décomposition sous l'influence de PH^2O , d'après l'équation :



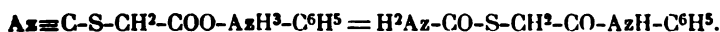
c.-à-d. en AzH^3 , CO^2 et anilide thioglycolique. — Sous l'action de H^2SO^4 à 20 0/0, il se forme les produits suivants :



c.-à-d. AzH^3 , CO^2 , $C^6H^5AzH^3$ et de l'ac. thioglycolique libre qui se transforme partiellement en acétylsénévol. — La synthèse suivante de l'acide phényl-thio-hydantoïque parle encore en faveur de la formule proposée par l'auteur.



et par transposition moléculaire :



PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Si l'on fait bouillir avec H^2O et dans une atmosphère de H^2S l'anilide carbamino-thioglycolique, il se forme l'anilide thioglycolique $HS \cdot CH^2 \cdot CO \cdot AzH \cdot C^6H^5$ crist. dans H^2O en aiguilles f. à 106-107°. — Une synthèse de cette substance, par l'action réciproque de la monochloracétanilide sur le sulfhydrate d' AzH^3 , n'a pas réussi, il se forme l'anilide thiodiglycolique $C^6H^5 \cdot AzH \cdot CO \cdot CH^2 \cdot S \cdot CH^2 \cdot CO \cdot AzH \cdot C^6H^5$, f. à 160-165°, dont l'auteur a déterminé le poids moléculaire. Si l'on supprime l'atmosphère d' H^2S et que l'on chauffe avec H^2O et en présence d'air l'anilide carbamino-thioglycolique, il y a oxydation de l'anilide thioglycolique qui se forme dans une première phase et formation de l'anilide dithiodiglycolique :



crist. dans l'alc. f. à 160-161°.

L'auteur a préparé, par méthylation avec $ICH^3 + NaOC^2H^5$, la méthylthioglycolanilide $CH^3 \cdot S \cdot CH^2 \cdot CO \cdot AzH \cdot C^6H^5$. Aiguilles f. à 80°.

L'aniline transforme la carbamino-thioglycolanilide en diphénylurée.

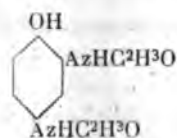
G. F. JAUBERT.

Nouvelle réaction des p.-quinones et des combinaisons p.-quinoïdiques; R. MOHLAU (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2351; 24.10.98). — L'auteur a trouvé que les benzhydrols réagissent avec les p.-quinones et les combinaisons p.-quinoïdiques avec élimination d'eau; la réaction a lieu à la température du bain-marie en solution alcoolique ou acétique. Les combinaisons qui en résultent, la plupart

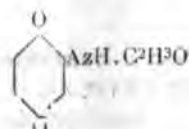
ces quinones et ceux des dérivés du triphénylméthane. Le benzhydryl entre en position ortho relativement à l'oxygène quinonique; avec la benzoquinone, on obtient par substitution aux deux atomes d'hydrogène, le *benzoquinone-bidiphénylméthane* $2O_2[CH(C_6H_5)_2]^2$, fusible à 238° , mais si l'un des atomes d'hydrogène voisin de l'oxygène quinonique est déjà substitué, le résidu du benzhydryl n'entre qu'une fois dans la molécule. Quelques-uns des produits de substitution du benzhydryl réagissent de la même manière, tel, p. ex., le tétraméthyldiamidodiphénylcarbinol Michler qui donne avec l' α -naphtoquinone, l' α -naphtoquinonététraméthyldiamidodiphénylméthane, F. 167°.

Les dérivés p.-nitrosés des phénols et des bases aromatiques, se comportent de la même manière que les p.-quinones; les matières colorantes quinonéimidiques sont aussi susceptibles de se combiner avec les benzhydrols. Le produit de la réaction de l'hydrol Michler sur le bleu de Meldola, matière colorante bleue, breveté par Friedr. Bayer et Co, rentre dans cette catégorie. L'auteur réserve de décrire plus en détail ces réactions. F. REVERDIN.

Sur l'aminoquinone; F. KEHRMANN et G. BAHATRIAN (*D. G.*, t. 34, p. 2399; 24.10.98). — Les auteurs ont obtenu avec un bon rendement le dérivé acétylé de l'aminoquinone encore inconnu; ils ont à cet effet transformé le 1.2.4-diaminophénol en dérivé triacétylé, puis celui-ci, par saponification partielle, en dérivé diacétylé

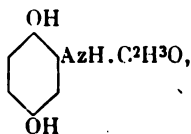


ce dernier, sous l'action d'une solution d'acide chromique dans l'acide sulfurique, fournit d'une manière nette l'acétaminoquinone

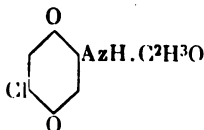


que les auteurs n'ont pas réussi à désacétyler; ils se sont donc contentés d'étudier et de caractériser par une série de réactions

l'acétaminoquinone. Ce composé cristallise en prismes jaune rouge, F. 142°; l'*hydroquinone* correspondante



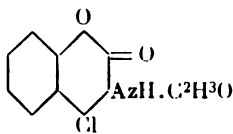
facilement soluble dans l'eau, fond à 100°; l'*anilidoacétaminoquinone* est en aiguilles presque noires, F. 278-280° avec décomposition; elle donne, par réduction et saponification, au moyen de SnCl^2 et HCl en solution alcoolique, la *phényldiaminohydroquinone* qui, traitée par la lessive de soude très étendue jusqu'à dissolution, se transforme en *anilinooxyquinone*, F. 228-230° ou, en chauffant plus longtemps, en *dioxyquinone*. Les auteurs décrivent encore la *chloracétaminoquinone*



qu'ils ont obtenue en traitant l'acétaminoquinone par HCl concentré.

F. REVERDIN.

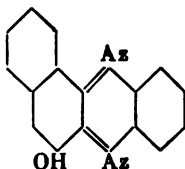
Sur la 3-acétamino- β -naphtoquinone et quelques-uns de ses dérivés; F. KEHRMANN et F. ZIMMERLI (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2405; 24.10.98). — Les auteurs décrivent les dérivés suivants de la 3-acétamino- β -naphtoquinone qu'ils ont obtenue elle-même par oxydation de la 3-acétamino-hydrônaphthoquinone : 4-chlor-3-acétamino-1.2-naphtoquinone



F. a 170°.

6-chlor-5-acétaminonaphtophénazine obtenue par l'action de l'o-phénylènediamine sur le dérivé précédent; 2-oxy-3-acétamino- α -naphtoquinone préparée par l'action de la lessive de soude étendue sur le dérivé chloré ci-dessus; 4-amino-3-acétamino-1.2-naphtoquinone, F. 222°, obtenue par l'action de l'ammoniaque sur l'acétaminoquinone, ainsi que le dérivé méthylé par l'action de la méthyl-

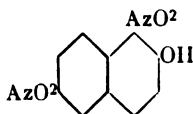
amine ; *C-Az-diméthyl-5.6-imidazolnaphthophénazine*, puis la *4-anilino-3-acétamino-1.2-naphtoquinone*, F. vers 308°, ainsi que son dérivé la *Az-phényl-C-méthyl-3-4-imidazo-β-naphtoquinone*. En condensant la *3-acétamino-1.2-naphtoquinone* avec l'o.-phénylènediamine, les auteurs ont préparé la *5-acétaminonaphthophénazine* qu'ils ont désacétylée pour avoir la *5-aminonaphthophénazine*. Ce dernier composé, chauffé sous pression avec H²SO⁴ à 5 0/0, leur a donné la *5-oxynaphthophénazine*



aiguilles jaune citron, F. 199°.

F. REVERDIN.

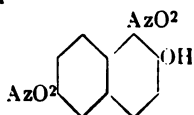
Sur la *6-acétamino-β-naphtoquinone* et quelques-uns de ses dérivés ; F. KEHRMANN et M. MATIS (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2413; 24.10.98). — Les auteurs ont préparé la *6-acétamino-β-naphtoquinone* en partant du *dinitro-β-naphtol*



étudié par Graebe et Drews, qu'ils ont transformé, par réduction et acétylation, en *triacétyl-diamino-β-naphtol*; ce dernier, sous l'influence de la lessive de soude étendue, perd un groupe acétyle et donne le *diacétamino-β-naphtol*, lequel, par oxydation au moyen de l'acide chromique et de l'acide acétique, passe à l'état de *6-acétamino-β-naphtoquinone*. Cette quinone traitée en solution alcoolique en présence de H²SO⁴ étendu par le chlorhydrate d'o.-phénylènediamine, donne la *8-acétaminonaphthophénazine*, longues aiguilles, F. 274° dont le dérivé désacétylé est en feuillets jaune d'or, F. 217°. Les amines réagissent sur la quinone ci-dessus comme sur la *β-naphtoquinone* elle-même ; c'est ainsi qu'avec l'aniline on obtient la *6-acétamino-4-anilino-β-naphtoquinone* et avec l'hydroxylamine la *6-acétamino-β-naphtoquinone-monoxime* dont le dérivé désacétylé, la *6-amino-β-naphtoquinone-oxime* se présente de même que son isomère, la *4-amino*, sous deux modifications, l'une rouge, l'autre jaune.

F. REVERDIN.

• **Constitution du dérivé dinitré obtenu par nitration du β -naphтол**; F. KEHRMANN et M. MATIS (*D. ch. G.*, t. 34, p. 2418; 24.10.98). — Le dérivé dinitré du β naphтол, préparé d'abord par Wallach et Wichelhaus en nitrant le β -naphтол, a été ensuite obtenu au moyen d'une méthode plus avantageuse par Graebe et Drews en partant de la β -naphtylamine. Il a été déterminé que les groupes nitro sont hétéronucléaires, que celui qui se trouve dans le noyau ne renfermant pas l'hydroxyle, est en position β et que le second est en position α voisine de l'hydroxyle; il restait donc à déterminer laquelle des positions β (6 ou 7) était occupée par le groupe nitro du second noyau, et les auteurs ont trouvé que c'est la position 6. Ils l'ont prouvé en transformant le dinitro- β -naphтол en dinitro- β -naphtylamine en le chauffant sous pression en solution alcoolique ammoniacale pendant 6 à 8 heures à 150-160°; purifiée par cristallisation dans l'acide acétique, cette dinitronaphtylamine a été transformée par la méthode de Graebe et Drews en dinitro-naphталène qui, par réduction et décomposition du dérivé diazoïque au moyen du chlorure de cuivre, a donné le 1.6-dichloronaphталène, d'où il résulte que le dinitro- β -naphтол en question possède la formule de constitution

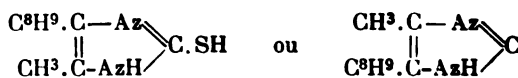


F. REVERDIN.

Sur quelques amidocétones; Hugh RYAN (*D. ch. G.*, t. 34, p. 2129-2133; 26.9.98). — L'auteur a préparé 2 aminocétones nouvelles par le procédé de MM. V. Meyer et J. Züblin.

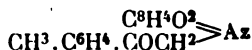
Amido-m.-xylylcétone. — L'éther m.-xylylacétylacétique nécessaire à cette préparation s'obtient en chauffant au bain-marie un mélange de bromure de xylyle (120 gr.) et d'éther acétylacétique (100 gr.) avec une solution de 17 gr. de sodium dans 260 cc. d'alcool. Liquide incolore, bouillant à 195° sous 36 mm., très peu soluble dans l'eau et les alcalis. Le dérivé sodé est cristallisé. Rendement 67 0/0. — 15 gr. de cet éther sont dissous dans 400 cc. d'alcool renfermant 4 gr. de potasse, puis cette solution est additionnée de 4 gr. de nitrite de sodium et sursaturée par l'acidesulfurique à 50 0/0. Après 3 jours, on isole l'acide isonitrosoxylylacétylacétique qui s'est formé au moyen de l'éther. Aiguilles incolores f. à 139°, solubles dans les dissolvants organiques sauf la ligroïne, et dans les alcalis. Le sel d'argent $C^{10}H^{10}AgAzO^3$ noircit à la lumière. — Cet acide (28 gr.) est ensuite traité à froid par la potasse

xylylcétone $\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{CH}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$, dont le fond à 150-151°; aiguilles incolores, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Le *chlorostannate* ($\text{C}^{11}\text{H}^{13}\text{AzC}$) fond à 177-178° et peut être recristallisé dans l'acide concentré. Le *chloroplatinate* est anhydre; cristaux jaunes. Le *picrate* fond à 87°; il est soluble dans l'eau. — Le d'amido-m.-xylylcétone réagit sur l'isocyanate de m.-xylylméthylimidazolyl-mercaptan :



cristaux microscopiques f. à 267°. — Avec le cyanate on obtient la m.-xylylméthylimidazolone $\begin{array}{c} \text{C}^8\text{H}^9 - \text{C} - \text{AzH} \\ \parallel \\ \text{CH}^3 - \text{C} - \text{AzH} \end{array}$ à 265°.

La *phtalyl-p.-méthyl-α-amidoacétophénone*



a été préparée en chauffant un mélange de p.-méthyltophénone (Collet) et de phtalimide potassique; cristaux, f. à 176°, peu solubles dans l'alcool et l'éther.

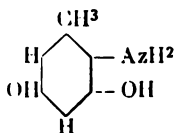
solubles dans l'alcool. La base libre est instable. — Le *chloraurate* $C^9H^{11}AzO.HCl.AuCl^3$ cristallise en aiguilles f. à 167° , et le *chloroplatinate* en longs prismes f. à 206° , solubles dans l'eau. Le *picrate* fond à 176° ; aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool.

P. FREUNDLER.

Constitution du nitroaminophénol qui se forme par l'action de l'acide sulfurique sur l'o.-nitrodiazobenzénimide; F. KEHRMANN et E. GAUHE (*D. ch. G.*, t. 34, p. 2403; 24.10.98). — Les auteurs ont, dans un travail antérieur (*Bull.*, t. 18, p. 1271), avancé que le nitroaminophénol, préparé par Friedländer et Zeitlin et considéré par ces auteurs comme ayant la constitution $AzH^3.OH.AzO^2.1.2.6$, avait en réalité la constitution-1.4-6. Voici comment ils sont arrivés à le prouver. Le nitraminophénol en question a été transformé en diaminophénol et celui-ci, isomère du diaminophénol ordinaire $AzH^3.OH.AzH^2.1.4.5$, en son dérivé triacétylé, puis, par l'action de la lessive de soude à froid, en diacétaminophénol; ce dernier oxydé par la solution sulfurique d'acide chromique, donne l'acétaminoquinone, précédemment décrite par l'un des auteurs et dont la constitution a été prouvée comme étant $O-AzH^3-O-1.4.6$; comme d'autre part, Friedländer et Zeitlin ont prouvé que dans leur nitroaminophénol les groupes AzO^2 et OH étaient en position méta et qu'un composé de la constitution $AzH^3.OH.AzO^2.1.2.6$ ne pouvait être transformé par la réaction ci-dessus en acétamino-p.-quinone, il en résulte que la constitution annoncée est la seule possible.

F. REVERDIN.

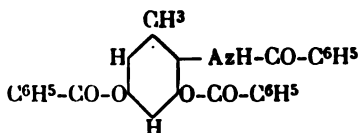
Sur les dérivés de l'amino-orcine; F. HENRICH (*Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 483-518; 8.10.98). — L'amino-orcine est obtenue à l'état de chlorhydrate dans la réduction de l' α et de la β -mononitroso-orcine; sa constitution est donc :



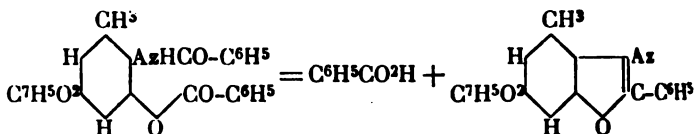
qui fait qu'elle tient à la fois de l'o. et du p.-amidophénol.

L'anhydride acétique, le chlorure de benzoyle et l'acide formique réagissent à l'ébullition sur le chlorhydrate d'amino-orcine. Le premier fournit un dérivé triacétylé, fondant à $98-99^\circ$, le second

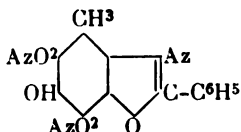
l'éther benzoïque d'un amidophénol. Ce dernier, en solution alcaline, donne naissance au *dérivé tribenzoylé*



fusible à 165-166°. Quand on soumet ce corps à la distillation et qu'on le saponifie ensuite, on obtient une solution alcaline fluorescente qui, décomposée par l'acide carbonique, fournit le *p-oxyméthyltoluoxazol*, fusible à 241-242°.



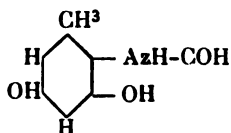
Ce dérivé oxazolique est assez stable; l'acide chlorhydrique concentré est sans action à l'ébullition, mais le dédouble à 180° en tube scellé. L'acide nitrique fumant le transforme en un *dérivé dinitré*



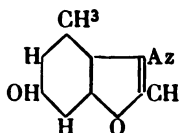
qui fond à 188-189° et est peu soluble dans l'alcool. L'acide nitreux ne semble pas réagir, mais le chlorure de diazobenzène fournit un *dérivé azoïque*, le *benzénazo- μ -phényloxytoluoxazol*, qui cristallise dans l'acide acétique en aiguilles brunes, fondant à 169-170°; le *dérivé acétylé* du *dérivé azoïque* fond à 182-183°, la réduction le transforme en un *dérivé acétylhydrazoïque* fusible à 184-185°. Le *dérivé benzoylé* du *dérivé azoïque* fond à 171°, l'éther méthylque à 149-150°.

Le dérivé triacétylé de l'amido-orcine peut être transformé en dérivé de l'oxazol, soit par l'action de l'acide sulfurique concentré, soit par la distillation sèche. La *p-oxyméthyl- μ -methyl-otoluoxazol* est en longues aiguilles incolores fondant à 210°; son *dérivé acétylé*, qu'on obtient directement dans la distillation sèche, est en aiguilles blanches, fondant à 65°, son *dérivé benzoylé* fond à 108-110°, son *dérivé azoïque* à 116-118°.

L'acide formique, en présence du formiate de sodium, transforme l'amido-orcine en un *dérivé formylé*



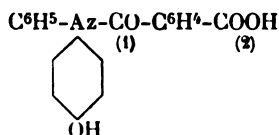
fus. à 195-198° que la distillation sèche transforme intégralement en



grandes lamelles fondant à 162-163°, dont le *dérivé benzoylé* cristallise difficilement et dont le *dérivé azoïque* est en lamelles pourpre, fondant à 186°.

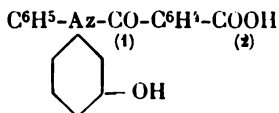
L. BOUVEAULT.

Action de l'anhydride phtalique sur la méta et la para-oxydiphénylamine; A PIUTTI et R. PICCOLI (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 370; 26.5.98). — Les auteurs ont obtenu par fusion de quant. équimoléculaires d'anhydride phtalique et de p.-oxydiphénylamine l'acide p.-oxyphénylphthalaminique :



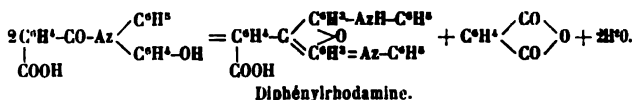
Prismes incolores f. à 191-192°, insol. dans H²O, sol. dans l'alcool, l'éther, CH³COOH, sol. en jaune dans HAzO³ étendu et en bleu intense dans H²SO⁴ concentr. — Les auteurs ont préparé toute une série de sels ainsi que l'éther méthylique f. à 90-92° et l'éther éthylique f. 80-82°.

Avec la m.-oxydiphénylamine, on obtient, dans les mêmes conditions, le produit suivant :



Poudre cristalline f. à 191-192°. Les auteurs ont préparé de même des sels métalliques et des éthers.

Quand on chauffe l'acide m.-oxyphénylphthalaminique au-dessus de son point de fusion ou avec des agents déshydratants, il se forme de la diphénylrhodamine, avec élimination d'une mol. d'anhydride phtalique



La diphénylrhodamine crist. dans l'alc. en aiguilles f. à 260-262° avec décomposition partielle.

G. F. JAUBERT.

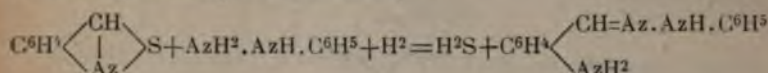
Sur les produits d'addition des sels de diazonium avec les phénols et l'acide acétique; A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. 31, p. 2053-2058; 26.9.98). — Les chlorures et bromures de diazonium sont susceptibles de s'unir directement au phénol, à l'acide acétique, à l'acide formique, etc., pour donner naissance à des produits d'addition quelquefois solides, mais toujours très facilement dissociables; ces corps peuvent être précipités par le benzène, mais non par l'éther, qui les décompose. La résorcine et les naphthols se copulent trop facilement pour permettre d'obtenir autre chose que des azoïques. D'autre part, les combinaisons avec le phénol se détruisent peu à peu en solution aqueuse en donnant l'oxyazoïque correspondant. — Ces corps répondent aux formules générales $\text{R.Az}^2\text{Cl} + 2\text{C}^6\text{H}^5.\text{OH}$ et $\text{R.Az}^2\text{Cl} + \text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$.

Lorsqu'on broie une molécule de chlorure de diazobenzène sec avec 2 mol. de phénol, la masse se liquéfie, mais il est impossible d'isoler un produit solide. — Le composé $\text{p.BrC}^6\text{H}^4\text{Az}^2\text{Cl} + 2\text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$, par contre, est cristallisé. On l'obtient en ajoutant 1 gr. de chlorure de p.-bromodiazobenzène dans 2^{gr},5 de phénol dissous dans 5 gr. de benzène; aiguilles jaunes f. avec décomposition vers 65-68°, insolubles dans le benzène et dans la ligroïne. — Le composé $\text{p.BrC}^6\text{H}^4\text{Az}^2.\text{AzO}^3 + 2\text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$ est également en aiguilles jaunes f. à 55-60° avec décomposition. — Le p.-diazotoluène et le diazopseudocumène fournissent des combinaisons liquides. — Le composé $\text{BrC}^6\text{H}^4\text{Az}^2\text{Br} + 2\text{C}^6\text{H}^5.\text{OH}$ est peu stable; aiguilles jaunes solubles dans l'eau. — Le produit d'addition $\text{BrC}^6\text{H}^4\text{Az}^2\text{Cl} + \text{CH}^3.\text{CO}^2\text{H}$ s'obtient en dissolvant à froid 1 gr. de chlorure de bromodiazobenzène dans 1 gr. d'acide acétique cristallisable, et en précipitant ensuite par le benzène. Aiguilles blanches facilement dissociables. Le bromure $\text{BrC}^6\text{H}^4\text{Az}^2\text{Br} + \text{CH}^3.\text{CO}^2\text{H}$ se décompose vers 85-90°; aiguilles blanches insolubles dans le benzène et dans la ligroïne. — L'existence de ces combinaisons moléculaires permettrait d'exp-

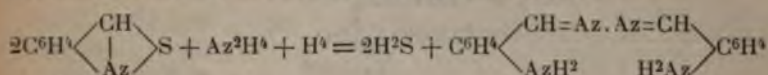
quer le fait que la cryoscopie des sels de diazobenzène dans l'acide acétique fournit des chiffres beaucoup trop forts (251 au lieu de 140 pour une concentration de 2 0/0).

P. FREUNDLER.

Sur le benzisothiazol; S. GABRIEL et E. LEUPOLD (*D. ch. G.*, t. 31, 2185-2187; 26.9.98). — Lorsqu'on chauffe pendant 4 heures un mélange de benzisothiazol (1 p.) et de phénylhydrazine (2 p.), on obtient la phénylhydrazone de l'aldéhyde o.-amidobenzoïque f. à 220° (Eliasberg et Friedländer) :



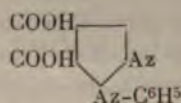
Il y a donc simultanément réduction et condensation. — Si l'on chauffe de même 1 p. de benzisothiazol avec 2 p. d'hydrate d'hydrazine, on obtient de l'o.-amidobenzylidène-azone :



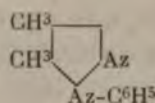
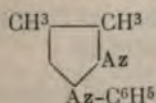
Le produit brut est lavé à l'eau et recristallisé dans l'alcool bouillant. Aiguilles jaunes f. à 244-245°. Le même produit a été obtenu en chauffant l'aldéhyde o.-amidobenzoïque avec de l'hydrate d'hydrazine. — Le chlorhydrate $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{Az}^4 \cdot \text{HCl}$ cristallise en aiguilles blanches qui sont dissociées par l'eau.

P. FREUNDLER.

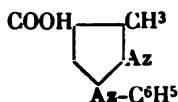
Sur les acides pyrazolcarboniques; Luigi BALBIANO (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, I, p. 382; 25.6.98). — L. Claisen (*Ann. Chem.*, t. 295, p. 301) a établi la constitution de l'ac. 1-phényl-4.5-dicarbo-pyrazolique :



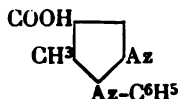
L'auteur, en collaboration avec Severini, a attribuée la même formule à une substance qui prend naissance par oxydation du 1-phényl-méthyl-éthylpyrazol, aussi reprend-il à nouveau son travail. Il démontre que l'erreur provient du fait suivant. Balbiano et Séverini ont envisagé le 1-phényldiméthylpyrazol comme étant une substance homogène, tandis qu'en réalité elle est formée par un mélange des deux corps suivants :



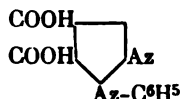
Si l'on oxyde le mélange de ces deux subst., on obtient l'ac. 1-phényl-3-méthyl-4-carbopyrazolique :



corps très stable vis-à-vis des agents oxydants, f. à 194-195°; mélangé à l'ac. de Claisen, l'ac. 1-phényl-5-méthyl-4-carbopyrazolique f. à 166° :



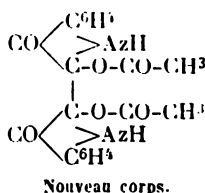
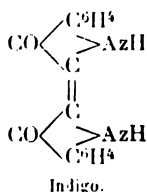
C'est ce dernier ac. qui, par une nouvelle oxydation, donne un ac. dicarbonique :



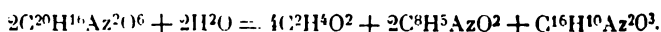
G. F. JAUBERT.

Sur l'indigotine ; L. MARCHLEWSKI et L. RADCLIFFE (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 58, p. 102-109; 31.8.98). — O. Neill publia, en 1892, un intéressant travail sur l'action de l'acide acétique sur l'indigotine en présence des oxydants (mémoire of the Manchester literary and philosophical Society) ; ces recherches ayant été arrêtées par la mort, l'auteur les a reprises.

L'indigotine, finement pulvérisée, est broyée avec 30 fois son poids d'acide acétique cristallisable et on ajoute peu à peu au mélange du permanganate de potassium finement pulvérisé ; le liquide d'abord bleu passe au vert en s'échauffant. On obtient ainsi un produit blanc formé de lamelles rhombiques incolores. Ce corps constitue le diacétate d'une sorte de glycol dont les deux oxydrides sont placés sur la double liaison de l'indigo



Ce produit, maintenu 5 heures au contact de l'eau bouillante se dédouble en isatine, indigotine et acide acétique



Sous l'influence des alcalis étendus et bouillants, il se transforme en *acide diisatique*, fusible à 226-227°.

L. BOUVEAULT.

Sur l'essence de violettes provenant de l'essence de lemon grass; J. ZIEGLER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 493-495; 31.8.98).

Sur l'essence de lemon grass; W. STIEHL (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 58, p. 52-102; 00.0.98). — Ces deux extraits ont paru en mémoires originaux dans le *Bulletin*.

L. BOUVEAULT.

Transformation du linalol (licaréol) en terpinéol fusible à 35°; K. STEPHAN (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 58, p. 109-121; 31.8.98). — Le linalol (licaréol) est un alcool très stable vis-à-vis des alcalis, mais aisément modifiable par les acides. On sait déjà que l'agitation avec l'acide sulfurique à 5 0/0 le convertit en hydrate de terpine et que l'acide formique le transforme en un mélange de dipentène et de terpinène. Quant à l'action de l'anhydride acétique à 140-150°, elle donne naissance à un mélange de terpènes et d'un acétate qui a été nommé par M. Barbier, qui l'a obtenu le premier, acétate de licarhodol; l'alcool correspondant, le licarhodol jouissait d'un pouvoir rotatoire inverse (droit) de celui du licaréol (gauche) employé à sa préparation. On obtient de même un licarhodol gauche en partant du coriandrol, inverse optique du licaréol (Barbier).

L'existence du licaréol fut aussitôt contestée par MM. Tiemann, Semmler et Bouchardat qui le confondirent avec le géraniol. Des recherches plus approfondies démontrèrent, en effet, que le licarhodol contenait du géraniol; ce fait fut reconnu par M. Barbier dans un récent travail (Barbier et Léser, *Bull.*, t. 47, p. 591); il admet que le produit obtenu par lui est un mélange de licaréol (géraniol) et d'un autre alcool qui serait alors le licarhodol pur.

L'auteur a repris les expériences de MM. Barbier et Léser, et il a reconnu que l'alcool qui accompagne le géraniol dans le produit en question et qui lui communique son pouvoir rotatoire à droite, n'est autre que le terpinéol droit fusible à 35°.

En soumettant le licarhodol de Barbier à une très soignée rectification dans le vide, il remarqua qu'il se formait peu à peu une fraction bouillant plus bas que le géraniol et dont le pouvoir rotatoire augmentait à chaque distillation. A la *vingt-sixième rectification*, la portion 107-109° possédait un pouvoir rotatoire de 13°56' et un poids spécifique de 0,927, bien supérieur à celui du géraniol (0,883). Cette portion soumise au froid, abandonne des

cristaux fondant à 33-35°, bouillant à 103-104°, possédant un pouvoir rotatoire de 16°12' et absolument identique au terpinéol droit.

L'acide acétique n'agit pour ainsi dire pas à froid sur le licaréol; au bout de 2 ans 1/2, 4,2 0/0 sont éthérifiés en acétate de linalyle; à chaud, il donne un mélange de terpène, de linalol inaltéré, et 36,68 0/0 du mélange des trois acétates de linalyle, de terpinyle et de géranyle.

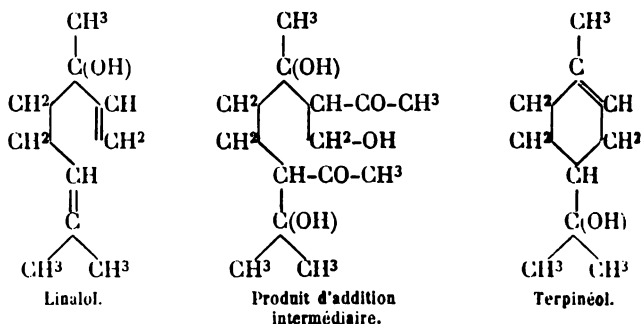
L'acide formique agit très vivement en transformant le linalol en terpène, mais si l'on modère la réaction avec de la glace, en empêchant la température de dépasser 20°, on obtient peu de terpène et plus de 50 0/0 du linalol est transformé en *formiate de terpinyle*.

L'acide acétique à froid, en présence d'une faible quantité d'acide sulfurique éthérifie partiellement le linalol. Le mélange d'éther contient :

Acétate de linalyle.....	45 %
— de terpinyle	45
— de géranyle.....	10

Le coriandrol fournit le licarhodol gauche de Barbier qui est aussi un mélange de géraniol et de terpinéol gauche.

Cette transformation s'explique suivant le schéma :



L. BOUVEAULT.

Sur la strophantine; L. KOHN et V. KULISCH (*Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 385-403; 8.10.98). — Les auteurs se sont servis pour la préparation de leur matière première de semences de *Kombe*, qu'ils épuisent au préalable avec de l'éther de pétrole, après les avoir concassées; ils se débarrassent de cette manière des huiles et des matières grasses. Le tourteau est alors épuisé avec de l'alcool à 70 0/0 et cette solution alcoolique précipitée par un mélange de sous-acétate de plomb et d'hydrate de plomb. La solu-

tion filtrée, débarrassée du plomb par l'hydrogène sulfuré est ensuite concentrée dans le vide; la strophantine se dépose par refroidissement (rendement de 0,8 à 0,5 0/0); on l'obtient tout à fait pure par cristallisation dans l'eau. Elle est très hygroscopique; bien desséchée, elle fond à 179°. L'auteur a trouvé pour sa composition les mêmes résultats analytiques que M. Arnaud; mais au lieu de lui donner la formule de cet auteur $C^{31}H^{48}O^{12}$, il préfère $C^{36}H^{58}O^{18}$ qui exige le même pourcentage, mais correspond à un poids moléculaire plus élevé. Il se fie pour cela sur le dosage des groupes OCH^3 dans cette molécule.

L'*acétylstrophantine* est en extrêmement fines aiguilles insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et fondant à 236-238°; sa composition s'accorde à peu près aussi bien avec $C^{31}H^{44}O^8(OCOCH^3)^4$ (formule d'Arnaud) et $C^{36}H^{53}O^{10}(OCOCH^3)^5$ (nouvelle formule).

L'acide chlorhydrique bouillant transforme la strophantine en *strophantidine*, belles aiguilles blanches, fondant à 195°, insolubles dans l'eau et cependant hygroscopiques. Ils donnent aussi à cette substance, et pour la même raison, une formule nouvelle, $C^{28}H^{40}O^6$ au lieu de $C^{19}H^{28}O^4$.

La strophantine de l'auteur semble identique à celle de la maison Merck, quoique cette dernière l'extrait du *strophantus hispidus*; au contraire, elle semble différente de celle qui a été étudiée par M. Feist.

L. BOUVEAULT.

Sur les bases isomères de la cinchonine; V. CORDIER von LOWENHAUPT (*Mon. f. Ch.*, t. 19, p. 461-483; 8.10.98). — On fait bouillir au réfrigérant ascendant du bromhydrate de cinchonine avec dix fois son poids d'acide bromhydrique bouillant à 126° et on prolonge l'ébullition pendant 8 heures. Il se fait déjà à chaud un dépôt qui se complète à froid, formé de *bromhydrate de bromhydrocinchonine* pur; en concentrant les eaux-mères par distillation de l'acide, on obtient de nouveaux dépôts moins purs. En dissolvant ce bromhydrate dans l'alcool et décomposant la solution par l'ammoniaque, on obtient l'*hydrobromocinchonine* de Skrap et Koenig, fondant à 185°.

La potasse alcoolique, rapidement, et la potasse aqueuse, lentement, décomposent ce produit d'addition en lui enlevant l'acide bromhydrique et donnant naissance à un mélange d'isomères que l'on sépare au moyen de l'éther. La portion peu soluble dans l'éther, recristallisée dans l'alcool, forme de longues aiguilles anhydres dont le premier dépôt le plus pur fond à 251°5, le dernier le plus impur à 230°.

Le premier dépôt fournit un *sulfate* cristallisé en aiguilles ($C^{10}H^{22}Az^2O$) $\cdot$ $SO^4H^2 + 2H^2O$ et fondant à 199°5. Le dernier dépôt a fourni le même sel, mais sous deux modifications dimorphes. La base ainsi purifiée constitue l'*homocinchonine* de Hesse; les deux pouvoirs rotatoires sont identiques. Pour être bien certain que cette homocinchonine n'est pas un mélange, l'auteur l'a transformée en *diiodhydrate* en la traitant par l'acide chlorhydrique et l'iodure de potassium; il a obtenu de beaux cristaux jaunes de *diiodhydrate* fondant à 238°; la base régénérée de ce sel n'avait pas changé de propriétés.

La portion soluble dans l'éther a été transformée en *diiodhydrate* qui se dépose en beaux cristaux jaunes prismatiques, fondant à 205-206°. Les eaux-mères sont décomposées par la soude, et la base reprise par l'éther qui sépare une certaine quantité de base peu soluble; le résidu soluble est à nouveau transformé en *diiodhydrate*; quand ce dernier ne peut plus cristalliser on le traite par le chlorure de zinc.

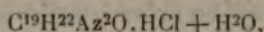
Le *diiodhydrate* fondant à 203-206°, qui forme la portion la plus abondante, donne naissance à une base fondant à 125° qui possède toutes les propriétés de l' α -*isocinchonine*. Les eaux-mères de ce *diiodhydrate* ont donné une base peu soluble dans l'éther qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 216° et constitue l'apo-*isocinchonine* de Hesse; elle est accompagnée d'une faible quantité d'une base soluble dans l'éther et qui, après cristallisation dans ce dissolvant, fond à 144°; elle doit être identique à la δ -*cinchonine* de Jungfleisch et Léger. Enfin le chlorozincate des bases sirupeuses fournit une base fondant à 151-152° et dont le chlorhydrate est anhydre; elle constitue un nouvel isomère que l'auteur nomme ϵ -*cinchonine*.

L'auteur a aussi effectué le dédoublement de l'hydrohomocinchonine par le nitrate d'argent en solution alcoolique et a soumis le produit obtenu à la même méthode de séparation. La portion de base peu soluble dans l'éther est bien formée d'*homocinchonine* qui, à l'état de sulfate, a été obtenue avec ses deux formes. La portion soluble a formé aussi le *diiodhydrate* d' α -*isocinchonine*; on le sépare avec peine de ceux de deux bases isomères, la δ -*cinchonine* de Jungfleisch et Léger et l' ϵ -*cinchonine* de l'auteur, qui est obtenue pure par son chlorozincate et fond à 150-152°. Cette dernière base se forme en quantité prépondérante dans le dédoublement au moyen du nitrate d'argent.

L'auteur a fait aussi le même dédoublement avec de l'eau faiblement bromhydrique à 140-150° pendant 8 heures. Il a obtenu

surtout une base peu soluble dans l'éther, ressemblant beaucoup à la cinchonine, qui a été dédoublée en une base fondant à 219° et qui semble identique à l'*apo-isocinchonine* de Hesse et un autre corps, fondant à 245-247°, qui n'a pu être déterminé avec certitude.

La portion soluble dans l'éther fournit un *chlorhydrate*



qui correspond à l' α -isocinchonine.

Les eaux-mères du bromhydrate d'hydrobromocinchonine abandonnent des cristaux moins purs, où cette base est associée à des bases dénuées de brome. L'auteur a pu y reconnaître la présence de la β -cinchonine, de l' α -isocinchonine et d'une base à point de fusion élevé qui semble identique à la *pseudocinchonine* de Hesse.

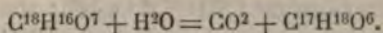
L. BOUVEAULT.

Sur les principes immédiats des lichens; O. HESSE (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 232-318; 22.4.98). — Ce sujet a déjà été étudié par divers savants, notamment MM. Stenhouse, Groves et Zopf.

Pour extraire les principes immédiats des lichens, l'auteur les épuise avec de l'éther aussi anhydre que possible. Ces extraits sont riches en acides cristallisables qu'il sépare par la cristallisation fractionnée, soit à l'état de liberté, soit à l'état de sels de potassium.

L'*Usnea longissima* fournit un mélange d'*acides usnéique* et *barbatique*. Le premier est seul soluble dans un mélange de 9 parties de ligroïne et de 1 partie d'éther. L'*acide barbatique* est purifié à l'état de *sel de potassium* peu soluble dans l'eau.

L'*acide usnéique* fond à 196° et a pour formule $C^{18}H^{16}O_7$; son *sel de potassium* est bien cristallisé et peu soluble dans l'alcool; sa solution aqueuse est presque entièrement décomposée par un courant d'acide carbonique. Cet acide, chauffé à 150° avec de l'alcool en tube scellé, perd de l'acide carbonique et donne la *décarbusnéine*:



Cette même décomposition s'observe avec de l'alcool méthylique ou de l'acétone; la *décarbusnéine* est en cristaux blancs fondant à 178°.

L'*acide barbatique* est purifié à l'état de *sel de potassium* dont on précipite la solution par le carbonate de potassium; les cristaux sont formés de *barbatate* pur, tandis qu'il reste en solution un acide ressemblant à l'*acide évernique*. L'*acide barbatique*, régénéré

de son sel par l'acide chlorhydrique, est recristallisé dans l'acide acétique cristallisable; il fond à 186° et a pour formule, d'après l'auteur, $C^{22}H^{24}O^8$ (Stenhouse et Groves avaient indiqué $C^{19}H^{20}O^7$). Les deux formules conduisent au même pourcentage, mais la formule de l'auteur découle de l'analyse des sels. Le sel de potassium $2(C^{22}H^{23}O^8K) + 3H_2O$ est en belles lamelles blanches, le sel de baryum est peu soluble, le sel de cuivre est insoluble. L'éther éthylique obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel de potassium, fond à 132° .

L'usnea barbata donne également des acides usnéique et barbatique.

Les lichens de l'écorce de quinquina javanaise fournissent un extrait rouge d'où se dépose le premier de l'acide usnéique. La solution éthérée est reprise par une solution de bicarbonate de potassium qui donne un précipité formé également d'acide usnéique, cet acide ayant ses sels décomposés par l'acide carbonique. Le résidu éthéré contient encore de l'acide usnéique qu'on sépare par le mélange de benzène et de ligroïne d'un nouvel acide $C^{30}H^{22}O^{13}$ que l'auteur nomme *acide usnarique*; il fond au-dessus de 260° .

Il reste enfin un composé insoluble dans le carbonate de potassium, de consistance cireuse d'où l'auteur a pu extraire un corps neutre cristallisé, fondant à 180° , que l'auteur a nommé *usnarine*; ce corps est sans saveur.

L'usnea ceratina, traitée de même, fournit surtout de l'acide barbatique accompagné d'acide usnéique et de barbatine.

L'evernia vulpina a fourni un extrait éthéré contenant, à côté de cristaux jaunes, d'acide vulpique des cristaux incolores, l'*atranorine*. On sépare ces deux corps par le bicarbonate de potassium et on fait recristalliser l'acide vulpique dans l'acétone; il fond à 147° . L'*atranorine*, insoluble dans le bicarbonate, fond à 187° ; l'auteur n'a pas trouvé dans ce lichen d'acide pulvique.

L'evernia divaricata donne un acide cristallisé en aiguilles, presque insolubles dans l'éther de pétrole, fondant à 120° , que l'auteur nomme *acide divaricatique* $C^{21}H^{23}O^6(OCH_3)$; son sel de baryum est peu soluble dans l'eau et a pour formule $C^{22}H^{24}O^7Ba + 2H_2O$.

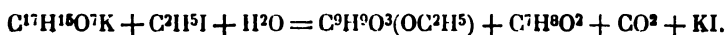
L'evernia pumastri fournit un mélange d'un vert clair, formé d'acides évernique, usnéique et d'*atranorine*. On sépare celle dernière par le bicarbonate, ainsi que l'acide usnéique; l'acide évernique passe à l'état de sel de potassium.

L'evernia furfurana contient surtout de l'*atranorine*; l'auteur n'y a pas trouvé d'érythrène.

La *ramalina pollinaria* fournit un mélange d'acides évernique,

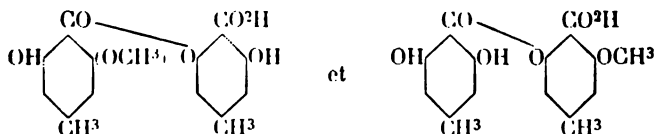
ramalique, *usnéique* et d'*atranorine*. On en sépare aisément l'acide usnéique et l'atranorine que l'on doit séparer l'un de l'autre. Le résidu, qui est peu soluble dans la ligroïne, se transforme en sel de baryum. Sa partie insoluble contient les deux acides *évernique* et *ramalique*; les eaux-mères ne contiennent guère que le premier qui est seul mis en liberté par un courant d'acide carbonique.

Le mélange des acides provenant du sel de baryum insoluble, est traité par l'alcool qui dissout moins l'acide *ramalique* que l'acide *évernique*. Ce dernier forme de petites aiguilles blanches fondant à 168-169°, de formule $C^{16}H^{13}O^6(OCH^3)$; son *sel de potassium* $C^{17}H^{15}O^7K + 2H^2O$ est peu soluble dans le carbonate de potassium. Quand on chauffe ce sel de potassium avec de l'iode d'éthyle, on obtient, non pas un éther éthylique, mais ses produits d'hydrolyse, l'éverninine d'éthyle, l'orcine et l'acide carbonique.



L'ébullition avec la baryte décompose aussi l'acide *évernique* en orcine et acide éverninique, fusible à 157°. Le *sel de baryum* de cet acide $(C^9H^9O^4)_2Ba + 8H^2O$ est très peu soluble et cristallisé, son *éther éthylique* fond à 72° (Stenhouse 56°). Traité par la méthode de Zeisel, il donne une molécule d'iode de méthyle, et le résidu contient de l'orcine.

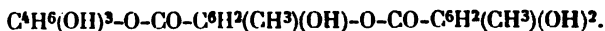
L'*acide ramalique* est en aiguilles courtes, fondant à 179°, peu solubles dans l'éther et l'alcool; son *sel de potassium* est anhydre, mais hygroscopique. Sa formule est représentée par $C^{16}H^{13}O^6(OCIH^3)$, il est donc isomère du précédent; l'ébullition avec l'eau de baryte en excès le dédouble également en acide *éverninique*, orcine et acide carbonique. Cette isomérisie peut s'expliquer par les deux schémas :



La *ramalina omchis* fournit un mélange des acides usnéique et usnarique.

La *roccella montaguei* donne surtout de l'*érythrine*, accompagnée d'un acide que l'auteur nomme *acide oxyroccellique*. La première est très peu soluble dans l'éther et presque insoluble dans l'éther de pétrole; on la fait recristalliser dans l'acide acétique étendu et bouillant. Elle a pour formule $C^{20}H^{22}O^{10} + H^2O$, et,

après déshydratation, fond à 148°. Son dédoublement observé par de Luynes, en fait le *lécanorylérythrite*



On obtient, en effet, deux molécules d'orcine pour une d'érythrite.

L'acide *oxyroccellique* $C^{17}H^{32}O^5$ forme des lamelles blanches, fondant à 128°; chauffé à 160°, il donne un *anhydride*. Son sel de *baryum* $C^{17}H^{30}O^5Ba$ est insoluble dans l'eau froide; l'*anhydride* fond à 121°.

Les *roccella pernensis*, *cacticola* et *frutectosa* donnent de l'érythrine, de l'acide *oxyroccellique* et de l'acide *roccellique* qu'on purifie par la cristallisation aisée du *roccellate acide de potassium*. L'acide libre est en belles lamelles fondant à 129-130°. Cet acide $C^{17}H^{32}O^4$ est aussi bibasique; son sel de K peu soluble, $C^{17}H^{31}O^4K + 2H^2O$, son sel de cuivre insoluble et cristallisé $(C^{17}H^{31}O^4)^2Cu$ sont caractéristiques.

La *roccella tinctoria* contient surtout de l'acide *lécanorique* avec les acides *oxyroccellique*, *roccellique* et *parellique*.

L'acide *lécanorique* cristallise avec une molécule d'eau et fond, quand il est bien sec, à 166°; il est peu soluble dans l'alcool; il se transforme aisément par hydratation en *acide orsellique*.



Chauffé en tube scellé à 85° avec de l'alcool méthylique, il fournit de l'orcine, de l'acide carbonique et de l'*orsellate de méthyle* fusible à 138°.

L'acide orsellique cristallise avec une ou deux molécules d'eau, dans le premier cas en aiguilles, dans le second en rhomboèdres.

Le *roccellaria intricata* contient un acide fondant à 110° que l'auteur nomme *acide roccellarique*.

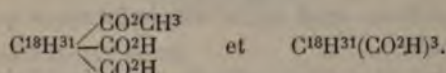
Le *reinkella lirellina* fournit un corps neutre, la *roccellinine* en fines aiguilles, fusibles à 182°, colorant en bleu le perchlorure de fer.

Le *darbishirella gracillima* donne de l'acide *parellique*, la *leucographa leucoplaca* de l'acide *protocétrarique*, accompagné d'un autre corps fondant à 121°, qui semble l'acide *lichestérinique* de Schneiderman et Knop; la *cladonia rangiferina*, de l'acide usnétique, la *cladonia pyxidata*, de l'acide *parellique*, la *cladonia coccitera*, surtout de l'acide *coccellique*.

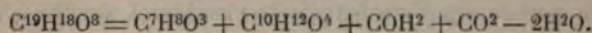
La *cladonia rangiformis* a donné à Paterno et à Zopf les acides *atranorique* et *rangiformique*; l'auteur y a trouvé, en plus, de

l'*atranorine* et un acide cireux, l'acide *atranorinique* $C^{28}H^{34}O^2$, fusible à 81° .

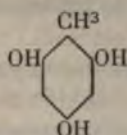
L'*acide rangiformique* $C^{20}H^{33}O^5(OCH^3)$ cristallise avec $2H^2O$ et fond alors à 84° ; desséché, il fond à $104-106^\circ$. L'*acide norrangiformique*, obtenu par l'acide iodhydrique, contient H^2O et fond à 105° ; desséché, il fond à 119° . L'acide rangiformique est bibasique et l'acide norrangiformique tribasique; le premier contient donc un groupement CO^2CH^3 , remplacé par CO^2H dans le second; ceci conduit à donner aux deux acides les constitutions



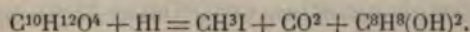
L'auteur appelle *atranorine* l'acide *atranorique* de Paterno et Ogialoro dont il nie l'acidité. Ce corps fond à 191° et a pour formule $C^{10}H^{18}O^8$. Elle ne se dissout pas dans le bicarbonate de potassium. Chauffée avec de l'acide acétique au $1/8$, à 150° , elle se dédouble en acide carbonique, *physciol* et *bétorcinolcarbonate de méthyle* :



Le *physciol* est identique à l'*acide atranorique* de Paterno; il a pour formule $C^7H^8O^3$ et forme de longues aiguilles fondant à $104-105^\circ$; l'anhydride acétique le transforme en un *dérivé monoacétylé* fondant à 78° , accompagné d'un isomère liquide, on peut aussi avoir un *diacétate* en présence d'acétate de sodium, ce dernier fond à $80-82^\circ$. L'auteur attribue au *physciol* la constitution :



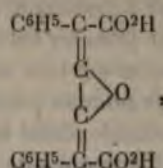
Le *bétorcinolcarbonate de méthyle* (*physcianine*, *ac. atracique*, *cératophylline*) fond à 181° et se décompose suivant l'équation :



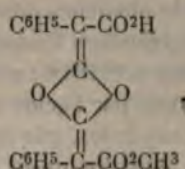
Le phénol diatomique qui prend naissance est la β -*orcine*, fusible à 161° ; ce dédoublement montre donc que le *bétorcinolcarbonate de méthyle* est l'homologue supérieur de l'*orsellate de méthyle*.

Quand on chauffe l'*atranorine* à 150° avec un alcool, il se fait un

éther diméthylque, identique à l'éther monométhylque de l'acide chrysocétrarique, fond à 447°, l'*éther diéthylque* à 100°, l'*éther monoéthylque* à 139°. Si, comme le prétendent Volhart et ses élèves, l'acide pulvique a pour constitution



l'acide chrysocétrarique serait



Cet acide est accompagné dans le *cetraria juniperina* par l'acide *usnique* et l'acide *vulpique* $\text{C}^{18}\text{H}^{11}\text{O}^4(\text{OCH}_3)$ fusible à 155°, dont le sel de potassium $\text{C}^{19}\text{H}^{13}\text{O}^5\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ est bien cristallisé. Cet acide est également l'*éther méthylque* de l'acide pulvique $\text{C}^{18}\text{H}^{12}\text{O}^3$, acide bibasique dont l'anhydride constitue une poudre microcristalline jaune fondant à 220-221°.

L. BOUVEAULT.

Sur les principes immédiats des lichens; O. HESSE [*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 57, p. 409-448; 30.7.98]; voir mémoire précédent].

— La *parmelia perlata*, identique à l'*imbricaria perlata*, épuisée par l'éther, a fourni des résultats différents suivant la variété et le lieu d'origine : celle des arbres des environs de Stuttgart donne de l'atranorine; celle des écorces de quinquina d'Amérique, outre cette atranorine, des acides *usnique* et *vulpique*; celle de l'écorce de quinquina de Java, de l'atranorine et de l'acide *lécanorique* (jusqu'à 18,9 0/0 de son poids de ce dernier). Certains échantillons ont aussi donné un produit assez soluble dans l'éther, insoluble dans le bicarbonate de potassium, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool chaud et que l'auteur nomme *perlantine* $\text{C}^{19}\text{H}^{14}\text{O}^5(\text{OCH}_3)^2$; ce corps n'est pas soluble dans les carbonates alcalins, mais bien dans les alcalis caustiques; l'acide iodhydrique lui enlève de l'iode de méthyle (2 mol.) et le transforme en *norperlantine* $\text{C}^{19}\text{H}^{14}\text{O}^5(\text{OH})^2$ en petites aiguilles blanches, brunissant au contact

du perchlorure de fer, se sublimant à partir de 250° et fondant à 274°; ce composé ne jouit pas des propriétés des acides.

La *parmelia physoda* fournit une portion peu soluble dans l'éther, formée d'*atranorine* et l'*acide caprarique*, et une solution contenant l'*acide caprarique* et d'*acide physodique* que l'on sépare à l'état de sels de strontiane; le sel du premier est insoluble. Ce qui ne s'est pas combiné à la strontiane et est très soluble dans l'éther forme une huile jaune que l'auteur nomme *physol* et qui a pour formule $C^{20}H^{24}O^5$. Ce composé, insoluble dans le bicarbonate, se dissout dans le carbonate et dans l'ammoniaque, d'où les acides le précipitent sous une forme résineuse.

L'*acide physodique* dont le sel de strontium est soluble, peut être obtenu pur à la suite de plusieurs cristallisations dans l'alcool; il est en petites aiguilles blanches fondant avec décomposition à 190-192° et de composition $C^{20}H^{22}O^6$; c'est un acide très faible, dont les sels sont décomposés par l'acide carbonique. Il ne possède qu'un carboxyle et deux oxyhydriles, mis en évidence par un *dérivé diacétylé* fusible à 158° et constituant un acide plus puissant que celui qui lui a donné naissance.

La *parmelia caperata* ou *imbricaria caperata* contient un mélange d'acides *usnique* et *caprarique* accompagnés de *capérine* et de *capéridine*.

L'*acide caprarique* est en petites aiguilles blanches, peu solubles dans l'éther, noircissant à 260° avant d'avoir fondu et de formule $C^{24}H^{20}O^{12}$; c'est un acide bibasique, dont l'anhydride, obtenu à l'aide de l'anhydride acétique, est amorphe. La potasse alcoolique le modifie en compliquant sa molécule.

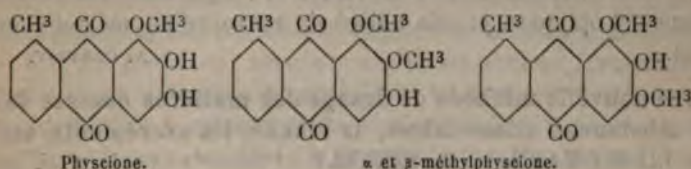
L'*acide capératique*, qui se trouve mélangé en petite quantité à l'acide précédent, cristallise dans l'acide acétique en lamelles satinées, très solubles, fondant à 132°, répondant à la formule $C^{21}H^{33}O^7(OCII^3)$, donnant avec l'acide iodhydrique l'*acide norcapératique* et avec l'anhydride acétique l'*anhydride capératique*, lamelles soyeuses fondant à 85°. L'*acide capératique* est un acide bibasique et l'*acide norcapératique* un acide tribasique; ce dernier cristallise avec une molécule d'eau qu'il perd à 110°; desséché, il fond à 138°.

La *capérine* est un corps neutre de composition $C^{36}H^{60}O^3$, formant de petits prismes fondant à 243°. Elle donne naissance à un hydrate $2(C^{36}H^{60}O^3) + H^2O$. La *capéridine*, qui se distingue de la précédente par sa solubilité plus faible dans l'éther et le pétrole, a pour formule $C^{24}H^{30}O^2$; elle forme des prismes courts fondant à 262° et se sublimant sans altération.

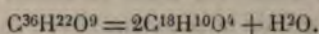
La *parmelia compersa* fournit un mélange d'acides *usnique* et *salazinique*. La *xanthoria panetrira* contient surtout de l'acide *chrysophanique* de Rochleder que l'auteur nomme *physcione*, parce qu'il ne contient pas de carboxyle.

La *physcione* contient un groupe méthoxyle que l'acide iodhydrique décompose en donnant la *protophyscione*; on obtient une réaction moins profonde avec l'acide acétique saturé d'acide chlorhydrique à 100°; on obtient alors la *physcione déméthylée* en lamelles verdâtres fondant à 198°.

La *protophyscione* obtenue avec l'acide iodhydrique est réduite par le zinc et l'acide acétique en *dérivé dihydrogéné*, la *protophyscihydrone* $C^{15}H^{12}O^4$. On peut inversement méthyler davantage la *physcione* par l'esprit de bois et l'iodure de méthyle; on obtient un mélange de deux isomères, l' α -méthylphyscione fondant à 205°, aiguilles jaunes, et la β -méthylphyscione d'un rouge de feu, fondant à 178°. L'auteur représente ces corps par les formules :



La *caudalaria concolor* contient de l'acide *dipulvique*, petites aiguilles d'un rouge cinabre, fondant à 211° et de composition $C^{36}H^{22}O^9$, que l'anhydride acétique transforme en *anhydride pulvique* fondant à 220°.



La *sticta pulmonaria* a fourni à Schnedermann et Knop un acide *stictinique* que l'auteur a reconnu identique à l'acide *petrocétrarique*.

Lé *nephronicum arcticum* donne de l'acide usnique et un corps neutre, la néphrine, aiguilles blanches fondant à 168°. Séchée à l'air, cette substance possède la formule $C^{20}H^{32} + H^2O$; séchée à 120°, ce n'est plus que l'hydrocarbure $C^{20}H^{32}$; la *néphrine* est donc un hydrate de diterpène.

La *nephronicum lusitanicum* contient un mélange de *néphrine* et de *néphromine* $C^{16}H^{12}O^6$, petites aiguilles de couleur ocreuse, fondant à 193°, se colorant en rouge au contact des alcalis; ce corps contient un atome d'oxygène de plus que la *physcione*.

La *gasparinia medians* a donné de l'acide *rhizocarpique* fondant

à 178-179° et une petite quantité de *calicyne*; la *gasparinia elegans* de l'acide *rhizocarpique* et de la *phycione*, fusible à 207°.

L. BOUVEAULT.

Action de l'acide pyrophosphorique sur l'albumine cristallisée; W. WORMS (*Journ. Soc. phys. ch. R.*, t. 30, p. 310, 1898, fasc. 3). — L'auteur a montré précédemment que l'albumine cristallisée forme avec PO^4H^3 diverses combinaisons définies (*Bull.*, t. 20, p. 528); il en est de même avec $\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4$, et la composition dépend de la dilution des sol. de $\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4$ employées. Ces sol. avaient les concentrations : 0,05, 0,2 et 0,5 0/0; les sol. d'albumine dialysées avec l'acide à 0,05 0/0 étaient transparentes et leur p. rot. pouvait être mesuré immédiatement; celles obtenues avec l'acide à 0,2 0/0 étaient toujours plus ou moins opalescentes, et les sol. fournies par l'acide à 0,5 0/0 étaient toujours laiteuses. Par le chauffage, l'aspect de ces liqueurs se modifie, sans doute à cause de la transformation de $\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^4$ en PO^4H^3 . Pour les résultats analytiques et optiques, je suis obligé de renvoyer au mémoire original.

A. CORVSY.

Une nouvelle méthode de dosage des matières grasses dans les substances alimentaires, la viande, les excréments, etc.; Leo LIEBERMANN et S. SZEKELY (*Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiol.*, t. 72, p. 360). — Les auteurs emploient un ballon spécial à fond plat dont le récipient à 7^{cm},5 de diamètre transversal et 5^{cm},5 de hauteur, surmonté d'un col large de 3^{cm},6 et long de 19^{cm},5. La capacité est d'environ 290 cc. au milieu du col, et ce col porte un trait correspondant à 240 cc. Dans ce ballon on fait bouillir, en agitant souvent, 5 gr. de la substance avec 30 cc. d'une solution de potasse à 50 0/0 pendant 1/2 heure. On laisse refroidir, on ajoute 30 cc. d'alcool à 90-94 0/0 et on chauffe dix minutes. On refroidit et on ajoute par petites portions, en agitant vigoureusement et en évitant l'échauffement autant que possible, 100 cc. d'ac. sulfurique à 20 0/0. Le mélange étant bien refroidi, on ajoute 50 cc. d'essence de pétrole de densité 0,6 à 0,7 bouillant à 60° (cette essence de pétrole ne doit laisser aucun résidu à l'évaporation); on ferme avec un bouchon de liège ou de caoutchouc et on agite 30 fois à intervalles de 1 à 2 minutes et pendant 10 secondes chaque fois. — On ajoute alors, de façon à faire arriver le liquide au milieu du col du ballon, une solution saturée de chlorure de sodium; on agite encore quelques fois et on abandonne le ballon dans un lieu frais. — L'essence de pétrole qui a dissous les ac. gras (y compris les acides volatils) ne tarde pas à se réunir à la partie

supérieure et on peut en enlever 20 cc. au moyen d'une pipette. On introduit ces 20 cc. dans un ballon à large col ou dans un verre à précipités d'une capacité de 50 cc. environ. On ajoute 40 cc. d'alcool à 96 0/0, puis 1 cc. d'une solution de phénolphthaléine (1 gr. phénolphthaléine dissous dans 100 cc. d'alcool à 94 0/0) et on titre très exactement avec la solution alcoolique de potasse décimale. On note la quantité de potasse employée. Puis on verse le liquide dans une capsule de verre mince, d'une capacité de 80 cc. environ, pouvant être fermée par un couvercle de verre rodé. On place cette capsule sur un bain-marie tiède et on évapore à fond. Puis on dessèche à 100° dans l'étuve à eau bouillante pendant 1 heure et on laisse refroidir les savons desséchés dans l'exsiccateur après avoir recouvert la capsule de son couvercle.

On connaît ainsi : 1° le poids en grammes de la substance, soit a ; 2° le poids des savons contenus dans 20 cc. de la solution dans l'essence de pétrole, soit S ; 3° le nombre de centimètres cubes d'une solution de potasse décimale, nécessaires pour saturer les acides gras contenus en solution dans 20 cc. d'essence de pétrole, soit K . Pour passer des savons aux graisses neutres, il convient de substituer au potassium le groupe de la glycérine C^3H^5 , ce qui revient en poids à retrancher du nombre trouvé S autant de fois 0^{gr},00255 qu'on a employé de centimètres cubes de la solution potassique décimale, soit $K \times 0,00255$. Il faut encore retrancher le poids de la phénolphthaléine indicatrice, soit pour 1 cc. ajouté 0^{gr},01. Le poids total des graisses est donné par

$$P = \frac{S - 0,01 - (K \times 0,00255)}{a} \times 250. \quad \text{ARTHUS.}$$

Présence du brome dans la glande thyroïde normale; D. BALDI (*Arch. ital. de biol.*, t. 29, p. 353). — S'appuyant sur les recherches de chimie analytique de Baubigny (*C. R.*, t. 124, p. 859) et de Baubigny et Rivals (*C. R.*, t. 125, p. 608), l'auteur décrit un procédé permettant de reconnaître la présence d'une très petite quantité de brome dans les cendres d'un tissu organique.

Ayant examiné soit des glandes thyroïdes fraîches prises sur des animaux abattus pour la boucherie, soit un produit commercial fabriqué par Merek, il a pu reconnaître très nettement la présence du brome.

Le brome est contenu dans cet organe à l'état de combinaison organique et non à l'état de bromures, car il se trouve dans les cendres d'organes préalablement épuisés par l'alcool et par l'eau, et par conséquent débarrassés de bromures. ARTHUS.

De l'action de quelques substances antiseptiques sur les ferments solubles; A. TREYER (*Arch. de physiol.*, 1898, p. 672).

— On admet en général que les substances toxiques et notamment les substances dites antiseptiques permettent de distinguer les phénomènes vitaux des phénomènes diastasiques. Une transformation chimique s'accomplit-elle sous l'influence d'un produit animal ou végétal, en présence d'une substance antiseptique, employée à dose antiseptique, on en conclut que le phénomène observé ne saurait être un phénomène vital; on le rapporte à une enzyme. Est-ce à dire que ces substances antiseptiques n'agissent pas sur les phénomènes diastasiques pour en modifier l'activité? On semble souvent le croire. M. Treyer montre que cette opinion est inexacte et que les fermentations par enzymes sont en général retardées par les substances antiseptiques sans toutefois être absolument suspendues.

Les recherches ont porté sur l'invertine de levure, sur la diastase du malt, sur l'émulsine, sur la pepsine et sur la trypsine; sur le thymol, le phénol, le fluorure de sodium, le chloroforme, l'éther, l'acide salicylique.

Le retard produit par les substances antiseptiques varie d'ailleurs suivant le ferment considéré et suivant l'antiseptique employé.

ARTHUS.

Détermination de l'huile de coton mélangée à une petite quantité d'huile comestible; M. TORTELLI et R. RUGGERI (*L'Orosi*, t. 21, p. 37; 1.2.98). — On mélange 5 gr. d'huile avec 30 cc. de KOH alcoolique à 60 0/0 et l'on saponifie au B.-M; on ajoute alors de la phtaléine du phénol et neutralise exactement par ClH_3COOH . — On chauffe alors à l'ébullition 50 cc. d'une solution à 10 0/0 d'acétate de Pb neutre avec 250 cc. H_2O et ajoute lentement le savon neutralisé. — Par refroidissement le savon s'attache aux parois et on peut le laver 3 fois avec 200 cc. H_2O à 60-70° C. — On extrait par l'éther les ac. gras et il reste un résidu pulvérulent de savon de Pb qui dissous, dans 10 cc. d'alcool additionné de 1 cc. de AgAzO_3 à 5 0/0 et digéré à 70-80°, montre un phénomène de réduction, si l'on est en présence d'huile de coton. Sinon AgAzO_3 reste inaltéré.

G. F. JAUBERT.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS⁽¹⁾

(TOMES XIX ET XX, TROISIÈME SÉRIE, ANNÉE 1898, 19 ET 20)

A

- ABATI (G.). Réfraction et dispersion du silicium dans ses combinaisons, **20**, 377.
- ABDERHALDEN (E.). Sur l'analyse quantitative du sang, **20**, 800.
- ABERSON (J. H.). Sur l'acide malique des crassulacées, **20**, 651.
- ACH (Fr.). Voy. EM. FISCHER.
- ADAM (P.). Sur l'huile de cade, **19**, 580.
- ADAMS (M.). Voy. G. M. RICHARDSON.
- ADDISON (L. I.). Sur la forme des atomes déduite du mode de cristallisation des éléments, **20**, 689.
- ADIGAN et A. TRILLAT. Sur le phosphoglycérate de chaux et sur le dosage des phosphoglycérates neutres, **19**, 263. — Contribution à l'étude de la réaction de l'acide phosphorique sur la glycérine, **19**, 266. — Sur les phosphoglycérates acides, **19**, 455. — Sur les phosphoglycérates organiques, **19**, 684. — Nouveau principe cristallisé retiré de la grande absinthe, **19**, 1014.
- AIGNAN (A.). Détermination de l'huile de résine dans l'essence de térébenthine, **19**, 47.
- ALBAHARY (J. M.). Sur un produit de dédoublement de l'albumine, **19**, 1034.
- ALFA (J.). Voy. R. F. WEINLAND.
- ALLAIRE (H.). Recherches sur les boracites iodées, **19**, 1025.
- ALLAN (F. B.). Tensions des solutions concentrées d'acide chlorhydrique, **20**, 582.
- ALLENDORFF (P.). Voy. A. KLAGES.
- ALSOP (W. K.) et J. H. YOCUM. Sur la composition des cendres de quelques tannins, **20**, 736.
- ALTSCHUL (J.). Sur la *p*-oxyphénylhydrazine, **20**, 876.
- ALVISI (U.). Voy. A. MIOLATI.
- AMORT (E.). Voy. A. PARTHEIL.
- AMPOLA (G.) et E. GARINO. La dénitrification, **20**, 190.
- ANDERLINI (F.). Voy. R. NASINI et R. SALVADORI.
- ANDRÉ (G.). Distillation des mélanges d'acides propionique, acétique et formique avec la pyridine, **19**, 53.
- ANDREASCH (R.). Sur quelques dérivés de la thio-urée, **20**, 333.
- ANDREWS (W. W.). Le plâtre de Paris dans l'analyse au chalumeau, **20**, 433.
- ANELLI (L. G.). Voy. A. PURGOTTI.
- ANGELI (A.). L'acide nitrohydroxylamique, **20**, 245. — Action de l'acide nitreux sur l'oxime camphorique, **20**, 447.
- ANSCHÜTZ (R.). Sur la régularité de l'éthérisation des acides bibasiques dissymétriques de la série grasse, **20**, 207.
- ANSCHÜTZ (R.) et J. DRUGMAN. Sur la préparation des éthers d'acides bibasiques, **20**, 207.
- ANTONY (U.) et G. GIGLI. Décomposition hydrolytique du nitrate de bismuth, **20**, 835.
- ARDUCKLE (H. B.). Voy. H. N. MORSE.
- ARNAUD (A.). Recherches sur l'ouabaine, **19**, 201. — Sur les produits de dédoublement de l'ouabaine par hydrolyse, **19**, 734. — Action des alcalis sur l'ouabaine, **19**, 831. — Sur une heptacétine cristallisée dérivée de l'ouabaine, **19**, 939. — Sur les dérivés nitrés résultant de l'action de l'acide nitrique sur l'ouabaine, **19**, 932.
- ARNSTEIN (R.). Sur la détermination des bases xanthiques dans l'urine, **20**, 625.
- ARTH (G.). Action de l'acétylène sur l'azotate d'argent, **19**, 35. — Chaux caustique trouvée dans une maçon-

(1) La table de l'année 1898 est destinée à être reliée à la fin du tome XX.

- nerie ancienne, 19, 505, 717. — Production à volonté, dans le même bain, d'acétate ferreux ou ferrique, suivant la densité du courant, 19, 741.
- ASCHAN (O.). Présence du diisopropyle dans l'éther de pétrole de Bakou, 20, 741. — Présence du méthylpentaméthylène dans le pétrole du Caucase, 20, 741.
- ASTON (M^{re} E.). Voy. Ph. A. GUYE.
- ASTRUC (A.). Voy. H. IMBERT.
- AUGER (V.). Formation de trithiométhanal dans la préparation de l'acide formique anhydre au moyen du formate de plomb et de H²S, 19, 131. — Régulateur de vide pour distillations sous pression réduite, 19, 418, 731. — Nouveau mode de préparation du glycocole, 19, 994.
- AUSTIN (M.). Voy. F. A. GOOCH.
- AUTENRIETH (W.) et O. HILDEBRAND. Action du sulfochlorure de phosphore sur les solutions aqueuses et alcalines des phénols, 20, 593. — Synthèse d'une phosphazine, 20, 594.
- AUWERS (K.). Recherches sur les acides succiniques substitués, 20, 203.
- AUWERS (K.) et F. BETTERIDGE. Sur les acides bidécylsucciniques symétriques, 20, 206.
- AUWERS (K.) et R. FRITZWEILER. Sur les acides méthyléthylsucciniques symétriques, 20, 203. — Sur l'acide méthyléthylsuccinique asymétrique, 20, 205.
- AUWERS (K.) et F. MEYER. Acide isopropylsuccinique dérivé de l'amyloène, 20, 205.
- AVERY (S.) et R. BOUTON. Sur l'acide phénylglutarique et ses dérivés, 20, 766.
- AVERY (S.) et M. L. FOSSLER. Sur l'acide α -méthyl- β -phénylglutarique, 20, 767.
- B**
- BABCOCK (S. C.). Voy. E. D. CAMPBELL.
- BACH (A.). Sur la corrélation entre la réduction par l'hydrogène naissant, l'électrolyse et la photolyse de l'acide carbonique, 19, 314. — Sur le rôle des peroxydes dans les oxydations lentes, 20, 244. — Réduction, électrolyse et photolyse de l'acide carbonique, 20, 742.
- BAEYER (AD.) et H. DE LIEBIG. Sur l'aldéhyde adipique, 20, 908.
- BAEYER (H. de) et K. A. HOFMANN. Sur l'acide acétodiphosphoreux, 20, 72.
- BAHATRIAN (G.). Voy. F. KERNAN.
- BAKER (H. B.). Dessiccation du gaz ammoniac et de l'acide chlorhydrique; densité de vapeur de chlorhydrate d'ammoniacque, 20, 691.
- BALBIANO (L.). Constitution de l'acide camphorique, 20, 173. — Sur les acides pyrazolcarboniques, 20, 931.
- BALDI (D.). Présence du brome dans la glande thyroïde normale, 20, 959.
- BAMBERGER (E.). Contributions à l'étude des nitrosohydroxylamines, 20, 359.
- BAMBERGER (E.), H. BÜNDOW et H. SAND. Action de l'acide sulfurique concentré sur les carbures nitreux, 20, 632.
- BAMBERGER (E.) et J. LAOUTT. Action de la phénylhydroxylamine sur l'aniline et sur l'acide sulfurique en présence d'alcool, 20, 657.
- BAMBERGER (E.) et F. TSCHIRNER. Sur l'oxydation de l'aniline, 20, 719.
- BAMBERGER (H.). Formation de sodium métallique au moyen du peroxyde de sodium, 20, 352.
- BAMBERGER (M.) et F. BOECK. Sur les dérivés nitrés de l'anthragallol, 20, 26.
- BAMBERGER (M.) et A. LANDRIEDL. Sur la résine du pin noir, 20, 61.
- BANCROFT (W. D.). Deux phases liquides, 20, 66. — Mélanges ternaires, 20, 378. — Equilibres des stéréo-isomères, 20, 579.
- BANDOW (E.) et R. WOLFFENSTEIN. Préparation électrolytique de l'hydrocotarnine, 20, 883.
- BANDROWSKY (E.). Sur les phénomènes lumineux dans la cristallisation, 20, 498.
- BARBIER (Ph.). Sur un nouvel alcool tertiaire incomplet, le diméthylhepténol, 19, 827.
- BARBIER (Ph.) et V. GRIGNARD. Sur l'acétylbutyrate d'éthyle β -isopropyle et les acides diisopropylhexénoïdiques stéréo-isomères, 19, 199.
- BARDACH (Br.). Sur la coagulation de lait par la chaleur, 20, 60. — Influence de quelques médicaments sur l'analyse de l'urine, 20, 494.
- BARNES (B.). Voy. H. L. WHEELER.
- BARNES (H. T.). Voy. H. L. CALLENDAR.
- BARNAL (E.). Sur quelques dérivés chlorés du carbonate de phéayle, 19, 367.
- BARTELS (A.). Voy. P. JANNASCH.
- BARTOLOTTI (P.). Appareil de laboratoire pour la préparation du gaz d'éclairage au moyen des huiles légères de pétrole, 20, 272.
- BARUS (C.). Sur le recuit séculaire de l'acier trempé, 20, 116.

- BASKERVILLE (C.) et F. W. MILLER. Réaction entre le mercure et l'acide sulfurique concentré, **20**, 424.
- BASSE (A.) et H. KLINGER. Sur la butyroléine et l'isovaléroïne, **20**, 650.
- BATTANDIER (J. A.) et Th. MALOSSE. Sur la rétamine, **19**, 39.
- BAUBIGNY (H.). Emploi de la fluorescence pour la recherche de traces de brome dans un mélange salin, **19**, 44.
- BAUBIGNY (H.) et P. RIVALS. Procédé de séparation et de distillation du brome d'un mélange de chlorure et de bromure alcalins, **19**, 43. — Séparation et dosage par voie directe du chlore et du brome contenus dans un mélange de sels alcalins, **19**, 44.
- BAUGÉ (G.). Sur un carbonate double de soude et de protoxyde de chrome, **19**, 107. — Action de quelques carbonates sur l'acétate chromique, **19**, 552. — Nouvel hydrate d'oxyde salin de chrome, **19**, 1024.
- BAUMEISTER (Ed.). Voy. A. EINHORN.
- BAUR-THURGAU (A.). Sur le musc cétonique, **20**, 704.
- BEATTY (W. A.). Voy. S. H. CASTLE.
- BECKH (W.). Sur quelques synthèses effectuées avec l'éther chlorofumérique, **20**, 279.
- BECKMANN (Ehr.) et K. SANDEL. Transposition moléculaire de l' α -benzilmonoxime, **20**, 32.
- BÉHAL (A.). Cétones extraites des huiles lourdes de bois privées d'acides et de créosote, **19**, 51. — Sur la matière grasse de la semoule de blé, **19**, 964.
- BELDEN (A. W.). Voy. F. P. VENABLE.
- BELUGOU (G.). Chaleurs de neutralisation de l'acide éthylphosphorique, **19**, 670. — Chaleur de neutralisation de l'acide phénylphosphorique, **19**, 828.
- Voy. H. IMBERT.
- BENDA (L.). Voy. R. GNEHM.
- Voy. P. MONNET.
- BENEDICENTI (A.). Action du méthanal sur les substances protéiques, **20**, 59. — Recherches pharmacologiques sur quelques poisons, **20**, 385.
- BENEDICT (C. H.). Voy. L. M. DENNIS.
- Voy. L. M. DENNIS et A. G. GILL.
- BENEDICT (F. G.) et R. S. NORRIS. Détermination de petites quantités d'alcool, **20**, 575.
- BENTLEY (W. B.). Action de l'acide azotique sur la tribromacétanilide, **20**, 715.
- BENTLEY (W. H.) et W. H. PERKIN. Expériences sur la synthèse de l'acide camphorique, **20**, 299.
- BERCHELMANN (W.). Voy. L. GATTERMANN.
- BERG (G.). Sur une combinaison de l'acide titanique avec l'acide malique, **20**, 324.
- BERLEMONT (G.). Voy. P. BOURCET.
- BERLESE (A.). Fermentation de moûts de vin avec des ferments étrangers au raisin, **20**, 239.
- BERNARD (R.). Voy. R. NIETZKI.
- BERTAULT (M.). Voy. A. VILLIERS.
- BERTÉ (E.). Voy. A. SOLDANI.
- BERTHELOT (M.). Sur le pouvoir rotatoire des corps polymérisés comparés avec leurs monomères, **19**, 91. — De l'influence des composés avides d'eau sur la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène, **19**, 91. — Réaction de l'hydrogène sur l'acide sulfurique, **19**, 92. — Réaction directe de l'acide sulfurique sur le mercure à la température ordinaire, **19**, 93. — Influence de l'oxygène sur la décomposition des hydracides par les métaux et spécialement par le mercure, **19**, 94. — Actions chimiques exercées par l'effluve électrique. Méthodes, **19**, 540. — Actions chimiques exercées par l'effluve électrique sur les composés organiques. Systèmes gazeux: carbures d'hydrogène et azote, **19**, 541; oxydes de carbone et azote, **19**, 542. — Observations relatives à l'action de l'oxygène sur le sulfure de carbone et à l'influence chimique de la lumière. Travail préliminaire qui détermine les réactions, **19**, 543. — Sur l'absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potassium, **19**, 543. — Observations relatives à l'action chimique de l'effluve sur les diélectriques liquides, **19**, 668. — Actions chimiques de l'effluve électrique: composés azotés en présence de l'azote libre, **19**, 669; alcools et dérivés étherés en présence de l'azote, **19**, 824; les aldéhydes et l'azote, **19**, 825; acides organiques et azote, **19**, 826. — Nouvelles recherches sur les réactions développées entre le pyrogallol et l'oxygène en présence des alcalis, **19**, 828. — Recherches sur les relations qui existent entre les énergies lumineuses et les énergies chimiques, **19**, 1019. — Sur la décomposition de l'acide azotique par la chaleur à des températures peu élevées, **19**, 1022. — Sur la réaction entre l'hydrogène libre et l'acide azotique, **19**, 1023. — Sur la décomposition de l'eau par les sels

- de protoxyde de chrome et sur l'emploi de ces sels pour l'absorption de l'oxygène, **19**, 1028. — Observations sur la transformation supposée de la graisse en glycogène, **19**, 1036.
- BERTRAM (J.)** et **E. GILDEMEISTER**. Sur les composants de l'essence de roses et de diverses essences, **20**, 468. — Sur la question du rhodinol, **20**, 828.
- BERTRAND (G.)**. Action de la bactérie du sorbose sur les alcools plurivalents, **19**, 259, 347. — Action de la fleur du vin sur la sorbite, **19**, 302. — Sur la préparation biochimique de la dioxycétone [propanediolone], **19**, 371, 502. — Action de la bactérie du sorbose sur les sucres aldéhydiques, **19**, 947, 999.
- BESSELER (H.)**. Voy. **AD. CLAUS**.
- BESSON (A.)**. Action de l'eau sur le trichlorure de phosphore. Oxychlorure phosphoreux, **19**, 92. — Sur l'oxyde phosphoreux, **19**, 193.
- BESTHORN (E.)** et **H. BYVANCK**. Sur l'amido- α -oxylépidine et l'acide lépidique, **20**, 601.
- BETTERIDGE (F.)**. Voy. **K. AUWERS**.
- BETTI (M.)**. Sur l'oxime de l'éther de l'acide diéthylacétique, **20**, 848. — Sur quelques dérivés de l'aminazobenzène, **20**, 871. — Voy. **H. SCHIFF**.
- BEUKELEVEEN (van)**. Recherche microchimique du perchlorate dans le nitrate du Chili, **19**, 863.
- BEVAN (E. J.)**. Voy. **C. F. CROSS** et **CL. SMITH**.
- BEYERLEIN (H.)**. Voy. **H. FRESSENIUS**.
- BIALOBRZESKI (M.)**. Composition chimique de l'hémine et de l'hématine obtenues par des procédés différents, **20**, 183.
- BIALOBRZESKI (M.)** et **M. NENCKI**. Préparation et propriétés de l'acide acétylsalicylique, **20**, 86.
- BIERNACKI (E.)**. Nouvelles observations sur la sédimentation spontanée du sang, **20**, 629.
- BIGELOW (W. D.)**. Voy. **H. W. WILEY**.
- BIGINELLI (P.)**. Action du groupe OCH_3 sur la diazotation de quelques bases aromatiques, **20**, 293. — Sur la purification de l'acétylène par la méthode de Bergé et Reychler, **20**, 839.
- BILTRIS (A.)**. Contribution à l'étude des quinhydrones. Quinhydrones mixtes, **19**, 88.
- BILTZ (H.)**. Dérivés phényles et halogènes de l'éthylène, **20**, 16. — Le diiodacétylène et le tétra-iodéthylène, **20**, 70.
- BIMBI (F.)**. Détermination de l'acide sulfurique dans le vin et dans le vinaigre, **20**, 575.
- BIRON (E.)**. Action de la chaleur sur l'isobutylsulfate de baryum, **20**, 124.
- BISCHOFF (C. A.)**. Etudes sur les réactions d'enchaînement : le diéthylsulfométhane et l'éther diéthoxymalonique, **20**, 78; aniline et éthers des acides gras bromés; aniline et amides des acides gras bromés. Formation des anilides. Orthotoluidine et métatoluidine; paratoluidine; métaxylidine comparée avec l'aniline et les toluidines, **20**, 83; chloranilines, nitroanilines, nitrotoluidines comparées avec les chloranilines et nitroanilines, ortho- et paramidophénol, benzylamine, monométhylaniline, éthylaniline, **20**, 598.
- BISTRZYCKI (A.)** et **E. FRYN**. Amides des α -aldéhydoacides, **20**, 768.
- BLAISE (E. E.)**. Synthèse de l'acide térébique, **19**, 51, 275. — Préparation et éthérification de l'acide diméthylsuccinique dissymétrique, **19**, 210, 387. — Nouvelle synthèse de l'acide diméthyl-3,3-pentadiolique-1,5, **19**, 419, 559. — Action de l'éther bromisobutyrique et de l'éther acétique en présence du zinc sur le formate d'éthyle, **19**, 546.
- BLANC (G.)**. Sur quelques phénomènes de transposition produits par l'acide iodhydrique à haute température, **19**, 163, 211. — Sur l'acide camphorique, **19**, 277. — Constitution de l'acide camphorique, **19**, 285. — Sur le camphre et ses dérivés, **19**, 350. — Sur la constitution de l'acide isolauronolique et de l'acide camphorique, **19**, 533, 675. — Sur la constitution de l'acide isolauronolique, **19**, 639.
- BLANK (R.)**. Nouvelle synthèse générale des matières colorantes de l'indigo, **20**, 819.
- BLATTNER (N.)** et **J. BRASSEUR**. Méthode de dosage du perchlorate dans les nitrates de soude et de potasse, **19**, 539.
- BLEIER (O.)**. Sur quatre nouvelles méthodes de mesure des gaz, **20**, 273. — Nouvelle méthode pour la mesure du volume absolu des gaz, **20**, 273. — Sur des appareils géométriques, **20**, 528.
- BLONDEL (M.)**. Combinaisons des acides chromique et titanique, **19**, 162, 218. — Préparation de divers phosphochromates, **19**, 250.
- BLUM (F.)** et **W. VAUREL**. Dérivés halogénés de l'albumine, **20**, 186, 295.

- BLUMENFELD (S.) et P. FRIEDLAENDER. Sur une réaction générale des quinones aromatiques, **20**, 87.
- BODE (G.). Chimie de la chlorophylle; réponse à M. Marchlewski, **20**, 892.
- BODROUX (F.). Sur quelques éthers-oxydes du β -naphтол, **19**, 367, 573. — Action du brome en présence du bromure d'aluminium sur quelques phénols, **19**, 756. — Action du brome en présence du bromure d'aluminium sur les hydrocarbures dérivés des xylènes, **19**, 888.
- BOECK (F.). Voy. M. BAMBERGER.
- BOESKEN (J.). Action des amines primaires sur les dinitrosacyles, **19**, 156. — Sur la formation des cétones grasses aromatiques à l'aide du chlorure d'aluminium, **19**, 349.
- BOGDAN (Fr.). Voy. W. LOSSEN.
- BOGDANOW (Elly). Nouvelle méthode de détermination des matières grasses dans les substances animales, **20**, 266.
- BOGGS (T. R.). Voy. C. H. HERTY.
- BOGORODSKY (A.). Sur la glycérine de l'allyldipropylcarbinol, **20**, 844.
- BOGORODSKY (A.) et J. LIQHANSKY. Sur l'allyléthylphénylcarbinol, **20**, 844.
- BOHTLINGER (R. de). Sur le dosage de l'azote dans les corps organiques par le procédé de Kjeldahl-Wilfarth, **20**, 190.
- BOLLEMONT (Gr. de). Action du formiate d'amyle sur l'éther cyanacétique sodé, **19**, 214. — Action du cyanacétate d'amyle sur l'éther orthoformique en présence d'anhydride acétique, **19**, 437. — Préparation de l'éthoxyméthylénecyanacétate de méthyle et de l'oxyméthylénecyanacétate de méthyle, **19**, 742.
- BOLTON (H. C.). Sur les progrès de l'alchimie aux Etats-Unis, **20**, 65.
- BONAVIA (L.). Voy. A. LONGI.
- BONDZYSKI (St.) et V. HUMNICKI. Sur le composé dit « stercorine », **20**, 687.
- BONJEAN (E.). Vins naturellement salés, **19**, 719. — Présence naturelle de grandes proportions de chlorure de potassium et de chlorure de sodium dans le jus des raisins et dans les vins des régions salées de l'Oranie, **19**, 800.
- BONOMI DA MONTE et A. ZOSO. Sur l'énergie de quelques acides sulfoniques du toluène et du xylène, **20**, 391.
- BOOS (W. F.). Voy. C. L. JACKSON.
- BORNTRAEGER (A.). Détermination qualitative et quantitative du saccharose dans le vin, **20**, 268, 493.
- Sur la fermentation du sucre au moyen des ferments sélectionnés, **20**, 269. — Sur la détermination du sucre et les essais polarimétriques des vins doux, **20**, 493.
- BORSCH (W.). Voy. O. WALLACH.
- BOSCOGRANDE (St. di). Deux nouveaux dérivés du gaïacol, **20**, 437.
- BOSNIKOVIC (S.). Entonnoir permettant d'évaporer le liquide, **20**, 496.
- BOSSI (A. L.). Voy. W. R. DUNSTAN.
- BOTTAZZI (F.). Recherches sur la viscosité de quelques solutions de substances protéiques, **20**, 365.
- BOTTAZZI (F.) et V. DECCESCHI. Les substances protéiques du myocarde, **20**, 368.
- BOUCHARD (Ch.). Augmentation du poids du corps et transformation de la graisse en glycogène, **19**, 1035.
- BOUCHARDAT (G.) et J. LAFONT. Sur les isobornols de synthèse; leur identité avec les alcools fœniliques, **19**, 114.
- BOUDOUARD (O.). Sur le cérium, **19**, 6, 59. — Sur les sables monazités de la Caroline du nord, **19**, 10. — Sur le néodyme, **19**, 370, 382. — Sur les terres yttriques contenues dans les sables monazités, **19**, 516, 603.
- Voy. H. LE CHATELIER.
- Voy. P. SCHÜTZENBERGER.
- BOULHAC. Voy. A. ETARD.
- BOURCET (P.). Sur l'absinthine, **19**, 435, 537. — Synthèse du glycolle, **19**, 994, 1005.
- BOURCET (P.) et G. BERLEMONT. Sur une nouvelle trompe aspirante et soufflante, **19**, 418, 479.
- BOURGOIS (L.). Sur un phosphate d'urane cristallisé, **19**, 733. — Sur un chlorate basique de cuivre cristallisé, **19**, 948, 949.
- BOURQUELOT (Em.). Sur la physiologie du gentianose; son doublement par les ferments solubles, **19**, 480.
- BOURQUELOT (Em.) et H. HÉRISSEY. Existence, dans l'orge germée, d'un ferment soluble agissant sur la pectine, **19**, 1034.
- BOURQUELOT (Em.) et L. NARDIN. Sur la préparation du gentianose, **19**, 200.
- BOUTON (R.). Voy. S. AVERY.
- BOUTROUX (L.) et P. GENVRESSE. — Sur divers chlorures doubles formés par la cinchonamine, **19**, 39.
- BOUVEAULT (L.). Préparation des acides glyoxyliques-phénols par dé-méthylation. Synthèse de la vanilline, **19**, 75. — Condensation de la

- semicarbazide avec les β -dicétones, **19**, 77. — Action du chlorure d'éthylalxalyle sur le malonate d'éthyle sodé, **19**, 78. — Extraction et constitution de l'acétylfurfurane- α , **19**, 370. — Séparation des acides gras bibasiques provenant de l'oxydation des graisses, **19**, 436, 562. — Sur la constitution de l'acide camphorique et du camphre, **19**, 462. — Constitution des acides camphoréniques et de leurs dérivés, **19**, 565.
- BOUZNIKOFF (V. J.). Sur l'absorption de la vapeur d'eau par des corps chimiques déterminés et sa distribution entre deux masses de corps identiques ou différents, **20**, 452.
- BRACEI (F.). Détermination de l'acidité des huiles, **20**, 266.
- BRAME (J. S. St.). *Voy.* J. W. RODGER.
- BRANTL (J.). *Voy.* A. EINHORN.
- BRASSEUR (J.). *Voy.* N. BLATTNER.
- BRAUCHBAR (M.) et L. KOHN. Sur les produits de condensation des aldéhydes, **20**, 747.
- BREARLEY (H.). Modification au procédé de dosage volumétrique du cuivre par le cyanure de potassium, **20**, 432. — Dosage du cuivre en présence d'autres éléments, **20**, 433. — Dosages en présence de l'acide chromique, **20**, 537.
- BREARLEY (H.) et R. L. LEFFLER. Dosage du carbone dans les ferrochromes, **20**, 69.
- BREDT (J.). Sur les acides camphoriques, camphoraniques et β -oxycamphoroniques, **20**, 318.
- BREIT (J.) et R. RUEBEL. Sur l'isophorone et la camphorone, **20**, 358.
- BRENNEISEN (M.). *Voy.* R. SCHOLL.
- BRETSCHNEIDER (W.). *Voy.* R. WALTHER.
- BRITAIN (Ch. Edw.). *Voy.* J. B. COHEN.
- BROMWELL (W.). Action de l'alcool méthylique sur le sulfate d'o-diazo-toluène, **20**, 474.
- BROOK (Fr. W.). *Voy.* G. HOPKINS.
- BROZZU (L.). Analyse des vins de Cagliari, **20**, 269.
- BROWN (H. T.) et Sp. PICKERING. Phénomènes thermiques accompagnant le changement de pouvoir rotatoire de solutions fraîchement préparées de certains hydrates de carbone, avec plusieurs remarques sur la cause de la multirotation, **20**, 150.
- BROWN (O. W.). Solubilité et point d'ébullition, **20**, 377. — Partage du chlorure de mercure entre le toluène et l'eau, **20**, 383.
- BROWNING (K. C.). *Voy.* S. RUEHMANN.
- BRÜHL (J. W.). Sur la spectrochimie de l'azote, **20**, 643, 644.
- BRUNI (G.). Sur les solutions solides de benzène dans le phénol, **20**, 833. — Sur les solutions solides de pyridine et de pipéridine dans le benzène, **20**, 833. — Sur les solutions solides entre composés à chaîne ouverte, **20**, 833. — Etude des solutions solides de combinaisons à chaînes ouvertes, **20**, 834.
- BRUNNER (H.). Sur les indolinones, **20**, 39.
- BRUNNER (H.) et H. LEINS. Sur quelques dérivés de la théobromine et sur l'action du chloroforme sur la phénylhydrazine, **20**, 214.
- BRUNNER (K.). Sur la base de E. Fischer obtenue par l'action de l'iode de méthyle sur l' α -méthylindol, **20**, 604.
- BUCHNER (E.). Sur la fermentation sans cellules de levure, **20**, 636. — Sur l'acide p-pseudophénylacétique, **20**, 929.
- BUCHNER (E.) et A. JACOBI. Dérivés du cycloheptane, **20**, 507.
- BUCHNER (E.) et F. LINGG. Sur l'acide β -isophénylacétique, **20**, 512, 930.
- BUCHNER (E.) et R. RAPP. Fermentation alcoolique sans cellules de levure, **20**, 240, 415, 733, 788.
- BUCKER (J.-E.). *Voy.* A. MICHAEL.
- BUISINE (A.) et P. BUISINE. Fabrication de l'huile d'acétone et en particulier de la méthylethylcétone au moyen des eaux de désuintage des laines, **19**, 202. — Production d'acides gras volatils au moyen des eaux de désuintage des laines, **19**, 941.
- BUISINE (P.). *Voy.* A. BUISINE.
- BULLNHEIMER (Fr.). Sur quelques glycérolates doubles de cuivre et des métaux alcalins, **20**, 649.
- BÜLOW (C.) et H. WOLFS. Nouvelles matières colorantes disazoïques de la série du benzène, **20**, 723.
- BUNTE (H.). Sur les nouveaux progrès de l'éclairage par flamme, **20**, 288.
- BURIAN (R.). Sur la sitostérine; contribution à l'étude des cholestérols végétales [phytostérines], **20**, 58.
- BURWELL (A. W.). *Voy.* R. A. WORTALL.
- BÜSDORF (H.). *Voy.* E. BAMBERGER et H. SAND.
- BUSS (Fr.). *Voy.* H. GOLDSCHMIDT.
- BUXHØVDEN (baron). *Voy.* HELLMUTH et TAMMANN.
- BYVANCK (H.). *Voy.* E. BESTHORN.

C

- CADY** (H. P.). Electrolyse de certains composés dissous dans l'ammoniaque liquide, **20**, 583. — Appareil à température constante, **20**, 588.
- CAHEN** (E.). Action du bromure d'isobutyle sur l'éther β -naphthylméthyllique en présence de $AlCl_3$ anhydre, **19**, 1007.
- CALLENDAR** (H. L.) et H. T. BARNER. Sur la pile étalon de Latimer-Clarke, **20**, 1.
- CALVERT** (H. Th.). Voy. J. B. COHEN.
- CAMERON** (F. K.). Action de l'alcool méthylique sur les diazophénols et de l'alcool éthylique sur les sels des chloro- et bromodiazobenzènes, **20**, 475. — Ether benzoïque de l'acide acétyldroxamique, **20**, 710.
- CAMERON** (F. K.) et H. A. HOLLY. Sur l'acétone-chloroforme, **20**, 697.
- CAMPBELL** (E. D.) et S. C. BABCOCK. Solubilité du phosphore dans l'acier, **20**, 4.
— Voy. J. L. HOWE.
- CAMPBELL** (G. F.). Voy. Th. B. OSBORNE.
- CANZONERI** (F.). Sur l'huile d'olive de la Puglia, **20**, 265. — Sur quelques combinaisons du cadmium, **20**, 382.
- CARLES** (P.) et G. NIVIÈRE. Influence des matières colorantes sur la fermentation des vins rouges très colorés, **19**, 42.
- CARLINFANTI** (E.). Sur quelques dérivés de la pinacoline, **20**, 280.
- CARNOT** (Ad.). Sur la séparation et le dosage de l'iode, du brome et du chlore, **19**, 204, 251. — Lettre au Président annonçant la création de deux prix de 100 francs à decerner par la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, **19**, 482.
- CARRARA** (G.). Analyse chimique de l'eau de Saint-Omobono, **20**, 638.
- CARRARA** (G.) et MINOZZI. Sur la coloration des ions, **20**, 378.
- CARRARA** (G.) et U. ROSSI. Sur l'énergie de certaines bases à fonctions mixtes, **20**, 113, 408. — Conductibilité électrique de quelques bases à fonction mixte, **20**, 241. — Catalyse de l'acétate de méthyle au moyen des sels de bases à fonctions mixtes, **20**, 241.
- CARRELL** (H. G.). Voy. W. R. ORNDORFF.
- CARVETH** (H. B.). Etude d'un système à trois composants, **20**, 577.
- CASTELLANETA** (E.). Action du chlorure de tétrazodiphényle sur le benzène, **20**, 158.
- CASTLE** (S. H.) et W. A. BEATTY. Action de la lumière sur la combinaison du brome et de l'hydrogène à haute température, **20**, 421.
- CATHELINEAU** et J. HAUSSEUR. Etudes sur l'huile de cade, **19**, 452, 577.
- CAUSSE** (H.). Action de l'éthanal sur la phénylhydrazine, **19**, 145. — Dosage de la phénylhydrazine, **19**, 147. — Sur une réaction particulière aux orthophénols et sur les dérivés de l'antimoinyle-pyrocatechine, **19**, 201. — Dosage de l'antimoine par voie volumétrique, **19**, 204. — Sur les dérivés bromés de la morphine, **19**, 707.
- CAVALIER** (J.). Sur les diéthers phosphoriques, **19**, 733. — Sur les monoéthers phosphoriques, **19**, 827. — Sur les éthers phosphoriques de l'alcool méthylique, **19**, 883. — Chaleurs de neutralisation des éthers phosphoriques acides, **19**, 956. — Vitesse de saponification des éthers phosphoriques, **19**, 1031. — Analyse volumétrique d'un mélange d'éthers phosphoriques acides et d'acide phosphorique, **19**, 1038.
- CAVEZZALI** (G.). La source bromo-iodurée de Salsomaggiore, **20**, 271.
- CAZENEUVE** (P.) et MOREAU. Action de l'acide sulfurique sur quelques urées aromatiques symétriques. Formation d'acides sulfoconjugués, **19**, 21. — Action de la piperidine sur les éthers carboniques des phénols; formation d'uréthanes aromatiques, **19**, 80. — Sur les diuréthanes aromatiques de la pipérazine, **19**, 185. — Sur les uréthanes aromatiques de la conicine, **19**, 188. — Action de la diméthylpipérazine sur quelques carbonates phénoliques. Combinaisons phénoliques de la diméthylpipérazine, **19**, 617. — Sur de nouvelles diuréthanes aromatiques de la pipérazine, **19**, 764.
- CAZENEUVE** (P.) et A. MOREL. Sur un mode général de préparation des éthers carboniques mixtes de la série grasse et de la série aromatique, **19**, 694. — Sur quelques éthers carboniques mixtes phénoliques alcooliques, **19**, 767.
- CEBRIAN** (Fr.). Condensation de l'aldéhyde salicylique avec les amides acides, **20**, 763.
- CHABRIÉ** (C.). Appareil facilitant la séparation des principes organiques naturels, **19**, 100.

- CHALMOT (G. de). Sur l'acétylène diodé, **20**, 310. — Action du soufre sur les siliciures, **20**, 586.
- CHAMBERLAIN (W. E.). Action de l'alcool méthylique dans diverses conditions sur le sulfate et le nitrate de *p*-diazotoluène, **20**, 472.
- CHAMOT (E. M.). Voy. L. M. DENNIS.
- CHARABOT (E.). Etude sur l'essence de menthe poivrée indigène, **19**, 117.
- CHARABOT (E.) et EBRAY. Modification de l'inflorescence de la menthe poivrée, **19**, 119.
- CHARABOT (E.) et L. PILLET. Recherches analytiques sur les essences de néroli et de petit-grain, **19**, 853.
- CHARITCHKOF (C.). Sur les composés sulfurés contenus dans la benzine de Grosnyi, **20**, 144.
- CHARON. Produit de condensation de l'aldéhyde crotonique et de l'acide cyanacétique, **19**, 210.
- CHARPY (G.). Sur la constitution des alliages ternaires, **19**, 935.
- CHASSEVANT (A.). Nouvel uréomètre, **19**, 163, 256. — Sur la précipitation de l'urée par l'acide phosphotungstique, **19**, 255.
- CHASSEVANT (A.) et CH. RICHET. Des ferments solubles uréopoiétiques du foie, **19**, 350.
- CHAVASTELON (R.). Sur une combinaison cristallisée de l'acétylène avec le chlorure cuivreux, **19**, 937. — Nouvelle combinaison de l'acétylène avec un oxychlorure cuivreux, **19**, 1031.
- CHITTENDEN (R. H.) et ALBRO. Influence de la bile et des sels biliaires sur la protéolyse pancréatique, **20**, 792.
- CHITTENDEN (R. H.), L. B. MENDEL et H. E. MAC-DERMOTT. Protéolyse par l'action de la papaine et observations sur l'action physiologique des produits formés, **20**, 412.
- CHODSCHAJEW (N.). Les enzymes sont-elles dialysables? **20**, 789.
- CHWOLLES (V.). Voy. W. MARCKWALD.
- CLAISEN (L.). Sur les combinaisons oxyéthyléniques, **20**, 130. — Sur la formation d'acétals d'aldéhydes et de cétones, **20**, 635. — Action des réactifs qui enlèvent l'alcool sur quelques acétals, **20**, 695. — Aldéhyde propargylique et aldéhyde phénylpropargylique, **20**, 697. — Sur un nouveau mode de formation des cyanures d'acides organiques, **20**, 715.
- CLAISEN (L.) et E. HAASE. Dérivés de l'éther malonique, **20**, 136.
- CLARK (E.). Voy. G. YOUNG.
- CLAUS (Ad.). Sur la structure des deux naphtoquinoléines, **20**, 481.
- CLAUS (Ad.) et H. BESSELER. Sur la β -naphtoquinoléine, **20**, 479.
- CLAUS (Ad.) et W. FROBENIUS. Sur la γ -amidoquinoléine, **20**, 481.
- CLAUS (Ad.) et H. HOWITZ. Sur la bromuration de l' α -éthoxyquinoléine, **20**, 479. — Sur les alcoylates des *p*-alcoyloxyquinoléines, **20**, 479.
- CLAUS (Ad.) et P. IMHOFF. Sur l' α -naphtoquinoléine, **20**, 481.
- CLAUS (Ad.) et O. JACK. Dérivés chlorés et bromés de la β -naphtylamine, **20**, 470.
- CLAUS (Ad.) et O. KASSNER. Sur les alcoylates de papavérine, **20**, 486.
- CLAUS (Ad.) et E. MUMBERGER. Sur l'acide quinaldine- β -carbonique, **20**, 477.
- CLAUS (Ad.) et E. PREDARI. Recherches sur la constitution de l'acide azoopianique, **20**, 43.
- CLAUS (Ad.) et S. SCHALLER. Sur l' α -amidoquinoléine, **20**, 483.
- CLEMM (H.). Sur un nouveau produit d'oxydation de la théobromine, **20**, 662.
- Voy. EM. FISCHER.
- CLERMONT (Ph. de). Notice sur la vie et les travaux de Gustave Roussseau, **19**, I-VII.
- CLÈVE (A.). Sur quelques phényltriazols, **20**, 39.
- Voy. O. WIDMAN.
- COCKBURN (G. B.). Voy. J. A. GARDNER.
- COHEN (E.). Recherches expérimentales sur la dissociation des corps dissous dans des mélanges d'eau et d'alcool, **20**, 581.
- COHEN (J. B.) et CH. ED. BRITAIN. Action des alcalis sur les amides, **20**, 388.
- COHEN (J.-B.) et H. TH. CALVERT. Action de l'anhydride azoteux et de l'hyposazotide sur les alcools, **20**, 18. — Formation de la monométhylaniline en partant de la diméthylaniline, **20**, 405.
- COHEN (J. B.) et W. H. HARRISON. Action de l'hyposazotide sur les alcools ortho- et para-nitrobenzylrique, **20**, 19. — Action des amines aromatiques sur l'anhydride diacétyltartrique, **20**, 30.
- COHN (O.). Sur la constitution de l'hexaméthylénététramine, **20**, 460.
- COHN (P.). Ether-oxyde de la morphine et de la quinoléine, **20**, 781.
- COHN (R.). Polémique avec Panzer, **20**, 688.
- COHNHEIM (O.). Action des alcalis concentrés sur l'éther dihydrocolli-dinedicarbonique, **20**, 777.

- COLLET (A.). Sur quelques dérivés halogénés de la méthylphénylcétone, **19**, 830.
- COLLIE (J. N.). Voy. MISS L. HALL.
- COLLIE (J. N.) et C. C. FRYE. Action du brome sur le benzène, **20**, 508.
- COLLIE (J. N.) et W. LEAN. Production de quelques acides chloropyridinecarboniques, **20**, 881.
- COLLIE (J. N.) et Th. TICKLE. Production de quelques nitro- et amidooxylutidines, **20**, 524.
- COLLIN (H.). Condensation du dichlorure d'o-xylyle avec le benzène en présence de $AlCl_3$, **19**, 437. — Action du bromure d'aluminium sur un mélange de dibromure d'o-xylyle et de benzène, sur un mélange de dibromure d'o-xylyle et de toluène, **19**, 741.
- COLMAN (J.). Dérivés de l'éther phényloxacétimide, **20**, 149. — Voy. W. LOSSEN.
- COLSON (A.). Sur des causes accidentelles d'irréversibilité dans les réactions chimiques : décomposition des phosphates normaux par le gaz HCl et de Ag^+ par H_2S sec, **19**, 5, 193. — Sur les causes du déplacement réciproque de deux acides, **19**, 361. — Influence de la température sur les réactions chimiques, **19**, 608.
- COMSTOCK (W. J.). Remarques sur les sels doubles des anilides avec le chlorure cuivreux et le bromure cuivreux, **20**, 282.
- CONRAD (M.) et R. GAST. Action du sodium sur l'éther diméthylacétylacétique, **20**, 654.
- COFFOCK (J. B.). Action de l'hydrogène sulfuré sur les sels de cuivre, **20**, 424.
- CORDIER DE LÖWENHAUPT (V.). Sur les bases isomères de la cinchonine, **20**, 947.
- COSSA (A.). Sur la constitution des composés ammoniacaux du platine, **20**, 120.
- CRAMPTON (C. A.). Sur la présence du glucose dans le beurre, **20**, 576.
- CRÉPIEU (P.). Voy. A. PICTET.
- CROFTS (J. M.). Poids moléculaires des permanganates, perchlorates et périodates, **20**, 693. — Voy. R. S. MORRELL.
- CROMPTON (H.). Influence de l'association moléculaire sur l'abaissement du point de congélation et la pression osmotique des solutions, **20**, 530.
- CROSS (C. F.), E. J. BEVAN et Cl. SMITH. Les hydrates de carbone de la paille de céréales, **20**, 62. — Les hydrates de carbone de la paille d'orge, **20**, 831. — Réactions des hydrates de carbone avec l'eau oxygénée, **20**, 831.
- CROSSLEY (A. W.) et W. H. PERRIN. Décomposition de l'acide camphorique par fusion avec la potasse ou la soude, **20**, 297.
- CUNEO (G.). Sur les dérivés de l'urazol et sur la tétracétylhydrazide, **20**, 352.
- CURATOLO (A.). Action du chlore sur quelques éthers du phénol et du β -naphtol, **20**, 555.
- CYDULSKI (G.). Voy. G. LIEBERMANN.

D

- DACCOMO (G.) et G. MALAGNINI. Contribution à l'étude de la cosine, **20**, 262.
- DA CRUZ MAGALHAES (A. J.). Recherche du caramel dans les vins. Confusion possible avec les couleurs dérivées de la houille, **19**, 47.
- DAINE (G.). Sur l'acide α -méthylcinna-mique, **20**, 513. — Sur l'acide α -méthyl- β -phényléthénolactique, **20**, 514. — Oxydation de l'acide phényloxypivalique, **20**, 515.
- DANIS. Condensation du tétrachlorure de phthalyle asymétrique avec le m -xylène en présence de $AlCl_3$, **19**, 596.
- DANZIGER (K.). Voy. A. HANTZSCH.
- DARMSTAEDTER (L.) et J. LIPSCHÜTZ. Contribution à l'étude de la composition du suint, **20**, 350, 683. — Absence de l'azote dans le suint, **20**, 895.
- DASTRE (A.) et N. FLORESCO. Pigments hépatiques chez les vertébrés, **19**, 735.
- DAVIDSON (W. B.) et A. HANTZSCH. Etude physicochimique sur les sels de diazonium, l'hydrate de diazonium et les diazoïques normaux, **20**, 774.
- DAWSON (H. M.). Voy. J. H. VAN'T HOFF.
- DAY (W. C.). Action de l'acide carbonique sur l'aluminat de soude, **20**, 534.
- DEDICHEN (J.). Voy. O. N. WITT.
- DEER (N.). Relations entre les constantes thermiques des corps simples, **20**, 418.
- DEFACQZ (Ed.). Sur un iodure de tungstène, **19**, 411, 1024.
- DELACHANAL (B.). Voy. C. VINCENT.

- DELAFontaine (M.). Sur les métaux de la Fergusonite, 20, 68. — Séparation de la thorine et de la zircona, 20, 69.
- DELÉPINE (M.). Sur l'aldéhydate d'ammoniaque, 19, 15. — Sur le chloro-ammoniaque, 19, 131, 171. — Thermochimie : hydramides et bases isomères, 19, 173. — Sur l'hydrocinnamide, 19, 211, 270. — Thermochimie. Bases quinoléiques et hydrures; sels, 19, 403. — Isoquinoléine et tétrahydro-isoquinoléine, 19, 427. — Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le méthanal, 19, 435. — Thermochimie : bases pyridiques, 19, 613.
- DEMANGE. Voy. A. HALLER.
- DEMARÇAY (E.). Sur le spectre et la nature du néodyme, 19, 934.
- DEMIANOFF (N. J.). Action du pentabromure de phosphore sur le nitro-isobutyglycol, 20, 845.
- DEMOUSSY (K.). Sur l'oxydation des ammoniaques composées par les ferments du sol, 19, 202.
- DENIGES (G.). Combinaison obtenue avec l'azotate de mercure et le triméthylcarbinol, 19, 384. — Réaction générale des carbures éthéniques. Combinaisons mercuriques correspondantes, 19, 494. — Nouvelle réaction des alcools tertiaires et de leurs éthers, 19, 751. — Sur les fonctions organiques pouvant se combiner au sulfate mercurique. Cas des acétones, 19, 754, 939. — A propos d'un mémoire de M. Le-pierre sur la détermination de l'acidité des urines, 19, 820.
- DENNIS (L. M.) et C. H. BENEDICT. Sels de l'acide azotodrique, 20, 898.
- DENNIS (L. M.), C. H. BENEDICT et A. G. GILL. Sur les sels de l'acide azotodrique, 20, 535.
- DENNIS (L. M.) et E. M. CHAMOT. Contribution à l'étude du didymium, 20, 381.
- DENNIS (L. M.) et C. C. EDGARD. Comparaison des différents procédés pour le dosage rapide de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, 20, 432.
- DENNSTEDT (M.). Simplification de l'analyse organique élémentaire, 20, 271, 37.
- DERLON (K. G. H.). Sur l'azélaone et l'azélaol, 20, 914.
- DESGREZ (A.). Sur la décomposition du chloroforme, du bromoforme et du chloral par la potasse aqueuse, 19, 110. — Dosage du carbone total dans les produits d'élimination, 19, 913.
- DESREZ (A.) et M. NICLOUX. Sur la décomposition partielle du chloroforme dans l'organisme, 19, 322.
- DEVARDA (A.). Examen des fromages au point de vue de leur teneur en graisses étrangères (fromages artificiels). Détermination de l'eau et des graisses dans le fromage, 20, 492.
- DEWAR (J.). Sur la liquéfaction de l'hydrogène et de l'hélium, 19, 431; 20, 689. — Absorption de l'hydrogène par le palladium aux températures élevées et sous de fortes pressions, 20, 423.
- DICKSON (J. D. H.). Sur les températures indiquées par le thermomètre à résistance de platine, 20, 191.
- DIECKMANN (W.). Sur la cyclopentadiène-1, 2, 20, 125.
- DIEPOLDER (E.). Sur l'oxydation de l'o-éthylaminophénol, 20, 519.
- DIKEN (D.). Réfraction et dispersion moléculaire de solutions salines très étendues, en tenant compte de la dissociation, 20, 3.
- DITTE (A.). Action du sulfate de chaux sur quelques sels haloïdes alcalins, 19, 409.
- DIXON (Fr.). Voy. J. T. HEWITT.
- DOBIE (J. J.) et A. LANDER. Méthode de Kopfer pour le dosage du carbone et de l'hydrogène, 20, 37.
- DOBIE (J. J.) et Fr. MARSDEN. Préparation et propriétés de l'o-chlorobromobenzène, 20, 509.
- DOBBIN (R.). Réaction des cyanures sur les hyposulfites, 20, 533.
- DOCTOR (G.). Voy. A. LADENBURG.
- DEBNER (O.). Sur les acides glauconiques, nouveau groupe de matières colorantes de la quinoléine, 20, 526. — Sur l'acide acétone-bis-pyruvique [carbonyldiméthacrylique], 20, 541.
- DONATH (E.). Réduction de l'acide sulfureux en acide sulfhydrique, 20, 452.
- DODSON (Fr. W.). Voy. W. J. SKILL.
- DROUIN (R.). Voy. POTAIN.
- DRUGMAN (J.). Voy. ANSCHÜTZ.
- DUBOIS (A.). Sur les verres bleus à base de chrome, 19, 1038.
- DUCAT. Sur un mode de mercérage du coton non accompagné du retrait du fil, 19, 718.
- DUCCESCHI (V.). Voy. F. BOTAZZI.
- DUFET (H.). Recueil de données numériques (Optique), 19, 864.
- DULAUER. Recherches nouvelles sur la navigation aérienne sans ballons, 19, 482.
- DULK (L.). Poids atomique ou gravitation atomique, 20, 801.

- DUNNINGTON** (F. P.). Diffusion de l'acide titanique à la surface de la terre, **20**, 68.
- DUNSTAN** (W. R.) et A. L. BOSSI. Préparation et propriétés de la formaldéhyde, **20**, 696.
- DUNSTAN** (W. R.) et T. A. HENRY. Composition chimique des podophylles indien et américain, **20**, 617. — Composés volatils extraits du goupia tomentosa, **20**, 621.
- DUPONT** (J.) et GUERLAIN. Sur l'essence du basilic, **19**, 151.
- DÜRING** (F.). Sur la richesse des os d'oiseaux en matières minérales, **20**, 610.
- DUTOIT** (P.) et L. FRIEDRICH. Sur la conductibilité des électrolytes dans les dissolvants organiques, **19**, 321.

E

- EBRAY**. Voy. E. CHARABOT.
- EDGARD** (C. C.). Voy. L. M. DENNIS.
- EDINGER** (A.). Action du chlorure de soufre sur les amines aromatiques, **20**, 89, 472.
- EDMED** (Fr. G.). Constitution de l'acide oléique et de ses dérivés, **20**, 848.
- EGLY** (G.). Voy. Th. ZINCKE.
- EIERMANN** (K.). Sur les combinaisons diazoïques dérivées de la *m*-phénylenediamine, **20**, 295.
- EINHORN** (A.) et Ed. BAUMEISTER. Sur quelques dérivés de la caféine, **20**, 661.
- EINHORN** (A.) et J. BRANTL. Sur la réduction des acides benzylamine-carboniques, **20**, 556.
- EINHORN** (A.) et E. LINDENBERG. Sur les carbonates des dioxybenzènes, **20**, 552.
- EKENSTEIN** (A. van). Sur le caroubinose et sur le mannose, **19**, 48.
- ELAGINE** (P.). Chaleur de dissolution de l'aldéhyde d'ammoniaque, **20**, 841, 842.
- ELION** (H.). Dosage gravimétrique des sucres et du maltose en particulier au moyen de la liqueur de Fehling, **19**, 45.
- ELLIOTT** (W. J.). Action du chloroforme et des alcalis sur les acides nitrobenzoïques, **20**, 394.
- EMILIEWICZ** (T.) et St. de KOSTANECKI. Synthèse de la 3-oxyflavone, **20**, 520.
- EMMERLING** (O.). Décomposition de la fibrine par le streptocoque, **20**, 411.
- Recherche chimique et bactériologique sur la fermentation de l'herbe fraîche, **20**, 413.
- ENDEMANN**. Solubilité du plomb dans l'ammoniaque, **20**, 583.
- ENGEL** (R.). Sur les acides stanniques, **19**, 30. — Action de l'acide azotique sur l'étain, **19**, 93.
- ENGELHARDT** (C.). Condensation de l'acide isatique en dérivés de l'acide cinchoninique, **20**, 883.
- ENGLER** (C.). Sur la formation des pétroles et la polymérisation des carbures, **20**, 112. — Décomposition des carbures à poids moléculaire élevé sous l'influence de la chaleur, **20**, 263.
- ENGLER** (C.) et G. GRIMM. Sur la formation d'oxyde de carbone par décomposition directe; son action sur l'eau, **20**, 193.
- ENGLER** (C.) et Th. LEHMANN. Formation des oléfines, des naphènes et des carbures benzéniques par distillation des corps sous pression, **20**, 112.
- EPHRAÏM** (Fr.). Sur l'acide dicétohydrindénecarbonique, **20**, 893.
- ERDEMANN** (E.). Sur l'essence de girofle, **20**, 58.
- ERDMANN** (E.). Sur quelques éthers et un pseudo-éther du rhodinol, **20**, 828.
- ERLENMEYER** (E.) SENIOR. Transformation de l'acide butyrique en acide isobutyrique, **20**, 240.
- ERLENMEYER** (E.) JUNIOR. Sur une réaction générale des α -aminoacides du type R.C(H)(AzH⁺). CO²H, **20**, 213. — Transformation d'un acide α -cétonique en α -amidoacide correspondant, **20**, 252.
- ERLENMEYER** (E.) JUNIOR et J. T. HALSEY. Nouvelle synthèse de la tyrosine, **20**, 253.
- ERRERA** (G.). Quelques dérivés de l'acide glutaronique, **20**, 321, 849. Condensation de la cyanacétamide avec le chloroforme, **20**, 33. — Obtention de dérivés pyridiques à partir de l'éther cyanacétique, **20**, 776.
- ESCALES** (R.). Voy. R. SCHOLL.
- ESCHENBACH** (G.). Voy. S. GABRIEL.
- ETARD** (A.). Dédoublément de la bande fondamentale des chlorophylles, **19**, 40.
- ETARD** (A.) et BOUILHAC. Présence des chlorophylles dans un nostoc cultivé à l'abri de la lumière, **19**, 1034.
- ETARD** (A.) et G. MEKER. Sur un hydruide de dicamphène cristallisé, **19**, 318.

EULER (W.). Synthèse et constitution de l'isoprène, **20**, 71, 856.
 EWANS (W. F.) Voy. W. A. SHENSTONE.

F

FARRIS (G.). Détermination de la glycérine dans les vins sucrés, **20**, 191. — Emploi de la coagulation dans les travaux de laboratoire, **20**, 191.

— Voy. G. de NEGRI.

— Voy. N. VILLAVECCHIA.

FARRIS (G.) et O. SEVERINI. Constitution des différentes sortes de farine usitées en Italie, **20**, 109.

FAVREL (G.). Sur le cyanoxalate de méthyle, **19**, 8. — Préparation et propriétés du diphenyldihydrazone-cyanacétate d'éthyle, de l'oditolyl-dihydrazo-ecyanacétate d'éthyle, etc. **19**, 438, 1033; — de la dianisyl-dihydrazone-acétylacétone, **19**, 595. — Action des chlorures de tétra-zodiphényle, tétrazodi-o-totyle, tétrazo-di-o-anisyle sur les malonates d'éthyle et de méthyle, **19**, 996; — sur les cyanacétates de méthyle et d'éthyle, **19**, 1033.

FAY (H.). Voy. J. F. MORRIS.

FEDER (O.). Voy. F. KEHRMANN.

FEILLIZEN (H. de) et B. TOLLENS. Sur la teneur de la tourbe en pentosanes ou matières productives de furfural et en autres hydrates de carbone, **20**, 303. — Recherches de fermentation sur la tourbe, **20**, 303. — Sur la prétendue formation d'humine par oxydation du sucre à l'aide du permanganate de potassium, **20**, 303.

FEIST (Fr.). Sur l'existence de noyaux condensés avec liaison en para, **20**, 66. — Strophantine et strophantidine, **20**, 607.

FENNER G. et J. TAFEL. Sur la méthyl-2-pyrrolidine, **20**, 601.

FENTON (J. H. H.). Sur l'acide dioxytartrique, **20**, 281. — Dosage volumétrique du sodium, **20**, 429. — Sels de l'acide dioxytartrique, **20**, 801.

FÉRÉ (J.). Sur l'azoture de calcium, **19**, 8. — Sur l'amalgame de tungstène et le tungstène pyrophorique, **19**, 213. — Sur l'amalgame de calcium, **19**, 1025.

FERENCZY (A.). Sur la β -acétylpyridine, **20**, 779.

FERRIRA DA SILVA (A. J.). Sur les huiles d'olive de Douro (Portugal),

19, 88. — Sur la réfraction atomique des métaux dans les carbonyles métalliques et les formules de constitution de ces dérivés, **19**, 441.

FEUERSTEIN (W.) et ST. DE KOSTANECKI. Synthèse de dérivés de la flavone, **20**, 521. — Synthèse de la flavone, **20**, 815.

FILETI (G.). Étude de quelques dérivés de l'acide benique, **20**, 279.

FILETI (M.) et A. DE GASPARI. Action du zinc sur l'éther chlorométhylque, **20**, 278.

FILETI (M.) et G. PONZIO. Transformation en α -dicétones des cétones de la forme $R-CH^3-CO-CH^3-R$, **20**, 6.

FINCK (E.). Action de l'oxyde de carbone sur le chlorure palladeux, **19**, 315.

FINDLAY (A.). Voy. F. R. JAPP.

FISCHER (C.). Voy. E. KNOVENAGEL.

FISCHER (Em.). Synthèse de l'hétéroxanthine et de la paraxanthine, **20**, 14. — Sur l'acide tétraméthylurique, **20**, 217. — Sur une prétendue synthèse de la xanthine à partir de l'acide cyanhydrique, **20**, 219. — Nouvelle synthèse de l'adénine et de ses dérivés, **20**, 335. — Sur les thiopurines, **20**, 435. — Sur une transposition moléculaire dans le groupe des purines, **20**, 462.

FISCHER (Em.) et FR. ACH. Nouvelles synthèses des dérivés de la xanthine à partir des acides méthyluriques, **20**, 918.

FISCHER (Em.) et H. CLEMM. Sur l'acide méthylurique et sur l'acide 1,7-diméthylurique, **20**, 218.

FISCHER (Em.) et FR. FRANK. Sur une nouvelle détermination de la constitution de la theobromine, **20**, 215.

FISCHER (Em.) et G. GIERE. Sur la préparation des acétals, **20**, 20. — Sur la préparation des acétals des aldéhydes aromatiques orthosubstitués, **20**, 467.

FISCHER (Em.) et ERW. HOFFA. Sur quelques acétals et quelques aldéhydes de la série aromatique, **20**, 927.

FISCHER (O.). Sur l'harimine et l'harimaline, **20**, 108. — Action du perchlorure de phosphore sur les Azalcoylpyridones et quinolones, **20**, 603.

FISCHER (O.) et C. GIESSEN. Action des bases grasses et aromatiques sur l'aposafranine, **20**, 97.

FISCHER (O.) et E. HERRP. Relations entre les safranines, les isorosindulines et les rosindulines, **20**, 717.

- FITTING (R.). Action des anhydrides d'acides sur les acides et leurs sels. Formation de céto-dilactones, d'acides cétoniques et de cétones, **20**, 75. — Transposition moléculaire des α -oxyacides en acides γ - et α -cétoniques, **20**, 207.
- FITTING (R.) et M. GINSBERG. Sur l'acide phényl- α -oxycrotonique, **20**, 208.
- FITTING (R.) et N. PETROW. Recherches sur l'acide phényl- α -oxycrotonique, **20**, 210.
- FITTING (R.) et M. FR. SCHAAR. Sur l'acide α -oxypenténique, **20**, 211.
- FLATAU (J.). Sur les essences de lémon-grass et de citronnelle, **19**, 995.
- FLATAU (J.) et H. LABBÉ. Nouveaux dérivés caractéristiques du géraniol et du citronnellol, **19**, 53, 547, 637. — Sur l'essence de Portugal, **19**, 211, 259, 331. — Sur l'essence de mandarine, **19**, 260, 364. — Sur le sucre de l'écorce d'oranges, **19**, 408. — Nouvelle méthode de séparation du géraniol et du citronnellol, **19**, 547, 633. — Sur les essences de géraniol, de citronnelle et de roses, **19**, 548, 594, 635. — Sur l'essence de mélisse, **19**, 548, 636. — Sur la menthone de l'essence de géraniol Bourbon, **19**, 739, 788. — Nouveau procédé de séparation du citronnellol et du citral, **19**, 949, 1012.
- FLAVITSKY (F.). Théorie des hydrates appliquée aux solutions, **20**, 452.
- FLINT (A.). Sur la stercorine, **20**, 628.
- FLORESCO (N.). Voy. A. DASTRE.
- FOCK (A.). Sur la détermination du poids moléculaire des corps solides, **20**, 449, 737. — Sur la dissociation dans les mélanges de solutions, **20**, 581.
- FÖRSTER (F.). Préparation du thallium par électrolyse, **20**, 120.
- FÖRSTER (F.) et W. MEVES. Préparation électrolytique de l'iodoforme, **20**, 456.
- FOGLINO (E.). Action des éthers des acides β -cétoniques sur la p -phénétidine, **20**, 437.
- FOLIN (O.). Simplification de la méthode de Hopkins pour le dosage de l'acide urique, **20**, 625. — Etude de la substance dite gomme animale, **20**, 799.
- FONZES-DUAGON (H.). Réaction différentielle des créosotes et gâicols, **19**, 191.
- FORCHAND (R. de). Sur l'aldéhydate d'ammoniaque, **19**, 195. — Sur les oxydes de sodium, **19**, 1023. — Etude thermique du sous-oxyde et du bioxyde de sodium, **19**, 1023.
- FORSTER (M. O.). Camphoroxime et ses éthers, **20**, 45. — Bornylamines isomériques, **20**, 829.
- FOSSE (R.). Action de quelques sels de cuivre sur le β -naphтол, **20**, 610. — Action du bromure d'éthylène sur le $\beta\beta$ -dinaphтол, **20**, 611. — Action du chlorure de méthylène sur le $\beta\beta$ -dinaphтол, **20**, 612.
- FOSSLER (M. L.). Voy. S. AVERY.
- FOURNEAUX (E.). Voy. E. NOELTING.
- FRÄNKEL (M.). Sur la p -tolyltriméthylènediamine et la γ -iodopropylamine, **20**, 91.
- FRÄNKEL (S.). Sur les produits de dédoublement de l'albumine par la digestion, **20**, 59.
- FRANKE (H. H.). Voy. W. MARCKWALD.
- FRANCHIMONT (A. P. N.). Voy. H. UMBROVE.
- FRANCK (L.). Dosage du phosphore dans les phosphures, **20**, 454.
- FRANCKE (A.). Sur quelques combinaisons thionyliques des p -phénylènediamines substituées, **20**, 870.
- FRANCKE (A.) et L. KOHN. Produits de condensation de l'aldéhyde isobutylique, **20**, 842.
- FRANK (Fr.). Voy. EM. FISCHER.
- FRANK (O.). Méthode pour obtenir de la viande débarrassée de graisse, **20**, 288.
- FRANKE (M.). Voy. R. STERMER.
- FRANKFÖRTER (G. B.). Sur la vératrine et sur quelques-uns de ses dérivés, **20**, 731.
- FRANKLAND (P.) et J. MAC-CHAE. Isomérisation et activité optique : comparaison des pouvoirs rotatoires des monobenzoyl- et monotoluylltartrates diéthyliques, **20**, 698.
- FRANKLAND (P.) et Th. S. PATTERSON. Action des groupes mono-, di- et trichloracétyle sur le pouvoir rotatoire des glycérites et des tartrates méthyliques et éthyliques, **20**, 502.
- FRANKLAND (P.) et A. TURNBULL. Pouvoirs rotatoires des dimonochloracétyltartrates éthylique et méthylique, **20**, 503.
- FRANKLIN (E. C.). Action des alcools méthylique et éthylique sur l'acide o -diazobenzènesulfonique, **20**, 703.
- FRAZER (J. C.). Voy. J. KASTLE et P. MURRILL.
- FREER (P. C.) et A. LACHMANN. Action du sodium sur la méthylpropylcétone et sur l'acétophénone, **20**, 201.
- FREER (P. C.) et P. L. SHERMAN. Sur la formamide et ses sels de sodium et d'argent, **20**, 458.
- FRENZEL (K.), S. FRITZ et V. MEYER. Nouvelles observations sur le dégagement d'oxygène dans diverses réactions, **20**, 67.

TABLE DES AUTEURS.

- et H. BEYERLEIN. Dé-
lu chrome dans les
et du chrome, **20**,
NDLER (P.). Sur l'identité cristal-
anique des asparagines dex-
e et lévogyre, **19**, 36.
ER (P.) et MARQUIS. Etude du
ne non saturé qui prend nais-
nce dans la décomposition pyro-
née des pyromucates alcalino-
eux, **19**, 418.
ERICH (L.). Voy. P. DUTOIT.
Voy. Ph. A. GUYE.
DEL (Ch.). Notice sur la vie et les
vraux de Paul Schützenberger,
9, I-XLIII.
EDEL (Ch.) et A. GORGEU. Action
u chlorure d'aluminium sur
rbures saturés, **19**, 370.
ENDER (P.). Voy. S. BLUMEN-
(L.). Voy. R. MEYER.
Thermorégulateur, **20**
(A.). Voy. E. KNEVENAGEL.
SCH (P.). Produits de condensation
chloral avec les dérivés alcoylés
s éthers *m*-oxybenzoïques et di-
benzoïques symétriques. Syn-
se des acides mono- et dioxy-
aliques alcoylés, **20**, 23. —
nsformation de la pentachlorae
en acides trichloracrylique
ochloromalonique, **20**, 124.
CHE (P.). Sur la recherche des
produits de combustion, **20**, 455.
— Action de l'acide sulfurique con-
centré sur le gaz d'éclairage, **20**,
489. — Détermination colorimétrique
de la fumée, **20**, 494.
FRITZ (S.). Voy. K. FRENZEL et V.
MEYER.
FRITZWEILER (R.). Voy. K. AUWERS.
FROBENIUS (W.). Voy. Ad. CLAUS.
FRYE (C. C.). Voy. J. N. COLLIE.
FUCHS (Fr.). Voy. W. LOSSEN.
FURTH (O. de). Sur la substance ana-
logue à la pyrocatechine contenue
dans les capsules surrénales, **20**,
631.
FYNN (E.). Voy. A. BISTRZYCKI.
GABRIEL (S.) et G. ESCHENBACH. Re-
marques sur la brométhylamine et
sur la vinylamine, **20**, 12. — Sur
l'o-dinitrocyanodibenzyle, **20**, 251.
— Sur un procédé de préparation
des phthalazines, **20**, 257. — Acide
tétrahydrofurfuranedibenzoïque, **20**,
723. — Condensation de la benzoiné
avec la phényléthylènediamine, de
la benzaldéhyde avec le cyanure
d'o-cyanobenzyle, **20**, 724.
GABRIEL (S.) et E. LEUFOLD. Sur le
benzisothiazol, **20**, 943.
GALLIVAN (F. B.). Voy. C. L. JACK-
SON.
GARDEUR (A.). Faits nouveaux pour
servir à la réaction Friedel-Crafts,
19, 459.
GARDNER (J. A.) et G. B. COCKBURN.
Action du perchlorure de phosphore
sur la fenone, **20**, 177.
GARELLI (F.). Réponse aux remarques
de M. Bodlaender, **20**, 640. — Sur
l'analyse des eaux potables, **20**,
05.
RINO (E.). Voy. G. AMPOLA.
RRIGUES (W. E.). Dosage volumé-
rique du cuivre, **20**, 433.
SPARI (A. de). Sur l'éther chloro-
néthyléthylque, **20**, 279.
Voy. M. FILETI.
ST (R.). Voy. M. CONRAD.
TTERMANN (L.). Synthèse d'aldé-
ydes aromatiques, **20**, 595.
TTERMANN (L.) et W. BERCHELMANN.
Synthèse des oxyaldéhydes arom-
iques, **20**, 810.
TTERMANN (L.) et K. SCHNITZSPAHN.
Constitution du sesquichlorhydrate
le l'acide cyanhydrique et son em-
loi en synthèse, **20**, 805.
CHE (E.). Voy. F. KEHRMANN.
GAUTIER (Arm.). Sur la synthèse des
corps xanthiques et congénères en
parlant de l'acide cyanhydrique, **19**,
244. — Etude préliminaire d'une
méthode de dosage de l'oxyde de
carbone dilué d'air, **19**, 416. — Sur
le dosage de l'oxyde de carbone
dilué dans de grandes quantités
d'air, **19**, 941.
GELMUYDEN (H. C.). Sur l'acétone es-
tant que produit des échanges su-
tritifs, **20**, 623.
GEISLER (J. F.). Sur une réaction dé-
licate pour déceler la présence des
matières azoïques jaunes dans les
colorants employés pour teindre les
graisses, etc., **20**, 492.
GENYRESSE (P.). Voy. L. BOURAUX.
GÉRARD (E.). Sur les cholestérines
des végétaux inférieurs, **19**, 367.
GERBER (C.). Etude de la transforma-
tion des matières sucrées en huile
dans les olives, **19**, 43. — Recherches
sur la formation des réserves olé-
agineuses des graines et des fruits,
19, 48.
GERET (L.) et M. HAHN. Constatacion
de l'enzyme protéolytique contenu
dans le suc de levure comprimée,
20, 414.

- GEROCK (J. E.). Sur la liqueur de Fehling, **20**, 335.
- GIACOSA (P.). Sur la richesse du sang en hémoglobine aux grandes altitudes, **20**, 637.
- GIEBE (G.). Voy. EM. FISCHER.
- GIESEN (C.). Voy. O. FISCHER.
- GIGLI (G.). Voy. U. ANTONY.
- GIGLI (L.). Voy. R. SCHIFF.
- GILDEMEISTER (E.). Voy. J. BERTRAM.
- GILL (A. G.). Voy. L. M. DENNIS et C. H. BENEDICT.
- GILLMEISTER (A.). Sur quelques combinaisons aromatiques renfermant du bismuth, **20**, 227.
- GIN et LELEUX. Sur la dissociation des carbures de baryum et de manganèse, **19**, 409.
- GINSBERG (M.). Voy. R. FITTIG.
- GINZBERG (A.). Sur le triphénylcarbinol, **20**, 392. — Sur la diacétophloglucone, **20**, 392.
- GIRAN (H.). Sur une combinaison de l'anhydride phosphorique avec le benzène, **19**, 317.
- GIRARD (A.) et L. LINDET. Sur le phlobaphène du raisin, **19**, 583. — Sur le dosage de l'acide malique dans les raisins, **19**, 585. — Sur le développement progressif de la grappe de raisin, **19**, 585.
- GIUNTI (H. L.). Oxydabilité de l'acide oxalique dans l'organisme des mammifères et des oiseaux, **20**, 272.
- GLADDING (T. S.). Dosage de l'acide phosphorique, **20**, 430. — Dosage de l'acide borique, **20**, 901.
- GLADSTONE (J. H.) et W. HIBBERT. Réfraction moléculaire des acides et des sels dissous, **20**, 450.
- GLASER (C.). Emploi du peroxyde de sodium dans l'analyse, **20**, 431. — Composition d'un oxalate acide de thorium, **20**, 454.
- GLEY (R.). Voy. C. HARRIES.
- GLOGAUER (R.). Voy. A. HANTZSCH.
- GNÉDINE (A.). Sur l'allylméthylbutylcarbinol, **20**, 843.
- GNEM (R.) et L. BENDA. Sur la tartrazine, **20**, 354.
- GNEM (R.) et R. SCHÜLE. Recherches sur la 2,5-dichlorobenzaldéhyde, **20**, 339.
- GÖBEL (C.). Dérivés de l'éther phénylacétimide, **20**, 118.
- GÖTTIG (C.). Sur les produits de décomposition explosive des corps nitrés mélangés à des oxydants, **20**, 642.
- GOLDSCHMIDT (H.). Relation entre les chaleurs de dissolution, la solubilité et le degré de dissociation, **20**, 582.
- GOLDSCHMIDT (H.) et FR. BUSS. Recherches dynamiques sur la formation des matières colorantes azoques, **20**, 94.
- GOLDSCHMIDT (R.) et A. REYCHLER. Contribution à l'étude de la conductibilité électrique des solutions salines, **19**, 675.
- GOLDSCHMIDT (G.). Sur la tétrahydropapavérine, **20**, 888.
- GOLDSCHMIDT (G.) et G. KNÖPPER. Condensation avec la phénylacétone, **20**, 19, 923.
- GOLDSTEIN (K.). Voy. W. WISLICE-NUS et M. MÜNZESHEIMER.
- GOMBERG (M.). Sur les acides isonitramine-isobutyrique et nitroso-isobutyrique, **20**, 329.
- GOOCH (F. A.). Dosage du molybdène par la méthode iodométrique, **20**, 121.
- GOOCH (F. A.) et M. AUSTIN. Sur l'état d'oxydation du manganèse précipité par les chlorates alcalins, **20**, 693. — Dosage du manganèse à l'état de sulfate et d'oxyde, **20**, 694.
- GOOCH (F. A.) et F. WALKER. Emploi de l'acide iodique pour l'analyse des iodures, **20**, 121.
- GORDOUNOFF (T.). Voy. IW. KONDAKOFF.
- GORDIN (H. N.) et A. B. PRESCOTT. Sur les périodes et sur les iodomercures d'atropine, **20**, 732.
- GORKE (A.). Voy. C. FRIEDEL.
- GRABOWSKI (G.). Voy. W. LOSSEN.
- GRADENWITZ (F.). Dérivés de l'éther *p*-nitrobenzimidique, **20**, 151.
- GRAEBE (C.) et F. TRÜMPY. Sur l'acide phtalonique, **20**, 391. — Sur l'acide homophthalique, **20**, 395.
- GRAFF (G.). Voy. O. UNGER.
- GRAMONT (A. de). Spectres de dissociation des sels fondus : soufre, **19**, 54; phosphore, **19**, 57. — Spectres de dissociation des composés phosphoreux solides, **19**, 58. — Spectres de dissociation des sels fondus : carbone, **19**, 548; silicium, **19**, 551. — Analyse spectrale des corps non conducteurs par les sels fondus, **19**, 742.
- GRANDE (E.). Voy. I. GUARIESCHI.
- GRANGER (A.). Production d'un bleu de tungstène provenant de la réaction de tungstates au feu de cuisson de la porcelaine, **19**, 739, 793.
- GRASSI-CRISTALDI (G.). Sur un nouveau cas de formation du trioxyméthylène, **20**, 385.
- GREEN (A. G.) et A. R. WAHL. Sur l'oxydation de l'acide *p*-nitrotoluenesulfonique, **20**, 250, 591.
- GRESHOFF (M.). Analyse de l'eau du puits saint à la Mecque, **19**, 863.
- GRIFFITHS (A. B.). La coléoptérine, un pigment rouge dans les élytres de quelques coléoptères, **19**, 42.
- GRIGNARD (V.). Voy. PH. BARBIER.

- GRIMAUD (Ed.). Notice sur le traité de chimie organique d'après les théories modernes par A. Béhal, **19**, 205. — Sur les dérivés de la cinchonine, **19**, 430. — Sur quelques dérivés de la tétraméthylidamido-benzophénone, **19**, 608.
- GRIMM (G.). Voy. C. ENGLER.
- GRONEBERG (M.). Voy. W. LOSSEN.
- GROTHE (W.). Voy. J. TRIEGER.
- GUARESCHI (I.) et E. GRANDE. Sur l'analyse élémentaire des substances organiques, **20**, 904.
- GUCCI (P.). Sur la propylphthalide et sa décomposition par les alcalis, **20**, 861, 862.
- GUERLAIN. Voy. J. DUPONT.
- GUICHARD (P.). Purification des eaux potables, **19**, 588.
- GUILLEMARE (A.). Acide phyllocyanique et les phyllocyanates, **19**, 202.
- GUILLEMONAT (A.). Fer dans le meconium, **20**, 800.
- GULEWITSCH (W.). Sur un cas d'empoisonnement par l'hydrogène arsénié, **20**, 683.
- GUNDLICH (Ch.). Voy. J. LINSKY.
- GÜNTZ (A.). Sur la chaleur de formation du carbure de lithium, **19**, 594, 1028. — Recherches sur le baryum métallique, **19**, 936.
- GUTMANN (S.). Sur les recherches de Baker relatives à la combinaison des gaz chlorhydrique et ammoniac secs et à la densité de vapeur du sel ammoniac sec, **20**, 308.
- GUYE (Ph. A.) et M^{lle} E. ASTON. Influence de la température sur le pouvoir rotatoire des liquides, **19**, 90.
- GUYE (Ph. A.) et L. FRIDERICH. Sur la mesure des coefficients de viscosité, **19**, 164.
- GUYOT (A.). Voy. A. HALLER.

H

- HALL (Miss L.) et J. N. COLLIE. Production de quelques nitro et amido-oxytutidines, **20**, 535.
- HALL (V. J.). Précipitation de l'oxyde de fer, **20**, 584.
- HALLER (A.). Préparation de l'éther bromocyanacétique et son action sur l'éther cyanacétique, **19**, 7. — Préparation et propriétés du pipéronylidénecampbre et sa réduction en pipéronylcampbre, **19**, 437.
- HALLER (A.) et DEMANGE. Action des différents dissolvants sur le pouvoir rotatoire des camphres cyanes droit et gauche, **19**, 740.
- HALLER (A.) et A. GUYOT. Sur les acides diméthylamido- et diéthylamido-o-benzoylbenzoïques, sur les acides diméthylamido-benzylbenzoïque et diéthylamidobenzylbenzoïque et quelques-uns de leurs dérivés, **19**, 591, 830. — Sur la préparation et les propriétés des dialcoylamidoanthraquinones-3, **19**, 597, 831.
- HALLER (A.) et P. TH. MÜLLER. Étude des propriétés optiques de certains dérivés du campbre, **19**, 739.
- HALLER (R.) et ST. DE KOSTANECKI. Sur la 3,4-dioxy-cinnamylidénecoumarone, **20**, 152.
- HALLOPEAU (L. A.). Sur un tungstate tungstopotassique et sur un nouveau mode de préparation du bioxyde de tungstène, **19**, 746. — Sur un tungstate tungstotellurique, **19**, 954. — Action des sulfates métalliques sur le paratungstate de potassium, **19**, 955. — Sur la production par électrolyse du tungstène cristallisé, **19**, 985, 997. — Action de l'hydrogène sur le paratungstate de potassium, **19**, 1029.
- HALSEY (J. T.). Voy. E. ERLENMEYER JUNIOR.
- HAMBURGER (A.). Condensation de l'acide phthalaldéhydrique avec l'actone et l'acétophénone, **20**, 95.
- HAMMARSTEN (O.). Sur un nouveau groupe d'acides sulfoconjugués de la bile, **20**, 686.
- HANRIOT (M.). Rapport sur le prix Leblanc, **1**, 97.
- HANSEN (A. de). Préparation et propriétés du percarbonate de potassium, **20**, 423.
- HANTOWER (L.) et E. TAUBER. Sur l'acide chromotropique, **20**, 886.
- HANTZSCH (A.). Sur l'hydrate de diazonium en solution aqueuse, **20**, 444. — Remarques sur les diazocyanures et sur l'action des diazoïques sur l'acide benz-mésulmique, **20**, 562. — Contribution à l'étude des soi-disant nitramines et isonitramines et de leurs éthers, **20**,

- HAASE (E.). Voy. L. CLAISEN.
- HÄLLSIG (A.). Sur l'acide toluène-*p*-sulfonique, **20**, 461.
- HÄUSERMANN (E.). L'assimilation du fer, **20**, 621.
- HAGA (T.). Voy. C. HARRIES.
- HAHN (M.). L'enzyme protéolytique du suc de levure comprimée, **20**, 414.
- Voy. L. GERET.
- HALDANE (J.). Sur la chimie de l'hémoglobine et sur ses dérivés immédiats, **20**, 286.

599. — Sur les produits d'addition des sels de diazonium avec les phénols et l'acide acétique, **20**, 942.
 — Voy. W. B. DAVIDSON.
- HANTZSCH (A.) et K. DANZIGER. Sur les cyanures de diazonium et sur leurs sels doubles, **20**, 34.
- HANTZSCH (A.) et R. GLOGAUER. Sur les produits d'addition des azoïques et des diazoïques avec l'acide benzenesulfonique, **20**, 33.
- HANTZSCH (A.) et W. HILLAND. Sur l'alcéylation de l'hydroxylamine, **20**, 920.
- HANTZSCH (A.) et E. DE HORNOSTEL. Sur l'isomérisation des aniles et des hydrazones, **20**, 230.
- HANTZSCH (A.) et A. SAUER. Sur les isonitramines et leur dédoublement en acide hypoazoteux, **20**, 327.
- HARNACK (K.). Sur les substances éliminées par l'urine après ingestion de tannin et d'acide gallique, **20**, 629. — Sur l'iodospongine, l'albominoïde iodé de l'éponge ordinaire, **20**, 796.
- HARRIES (C.). Sur quelques tropéïnes de la série de la triacétonamine, **20**, 41. — Sur le dédoublement du sylvane en aldéhyde lévulique [pentanone-3-al-1]; recherches sur les constituants du goudron de hêtre, **20**, 283. — Sur l'oxydation de l'oxyaminocarboxime, **20**, 827.
 — Voy. H. PAULY.
- HARRIES (C.) et R. GLEY. Sur une transposition moléculaire de l'oxime β de l'oxyde de mésityle, **20**, 826.
- HARRIES (C.) et T. HAGA. Sur la méthylation de l'hydrate d'hydrazine, **20**, 284. — Sur les deux 2,4-diaminopentanes inactifs, **20**, 542.
- HARRIES (C.) et FR. HUEBNER. Sur la réduction des $\alpha\beta$ -cétones non saturées, **20**, 7.
- HARRIES (C.) et L. JABLONSKY. Sur les β -nitrosocétones, **20**, 505. — Sur la diacétone-hydroxylamine et sur les cétoïmes aliphatiques stéréo-isomériques, **20**, 658.
- HARRIES (C.) et F. KAISER. Sur la réduction de la méthylcyclohexénone, **20**, 826.
- HARRIES (C.) et FR. LEHMANN. Action de l'hydroxylamine sur la phorone, **20**, 201.
- HARRIES (C.) et G. ROEDER. Sur la pulégone-hydroxylamine, **20**, 827.
- HARRISON (W. H.). Voy. J. B. COHEN.
- HART (Th.). Sur les combinaisons doubles formées par les sels halogénés du mercure, **20**, 116.
- HAUSSER (J.). Voy. CATHELINEAU.
- HAWORTH (E.) et W. H. PERKIN. Acides tétraméthylène-1,3-dicarboniques *cis* et *trans* et condensation du méthanal avec le malonate d'éthyle, **20**, 700.
- HEADEN (W. P.). Produits cristallisés d'un ancien four à étain, **20**, 429.
- HÉBERT (A.). Recherches sur la présence de l'acide cyanhydrique chez diverses plantes, **19**, 310, 370.
- HÉBERT (A.) et G. TRUFFAUT. Sur l'emploi des engrais en horticulture, **19**, 644. — Sur un mode particulier d'application des engrais par diffusion, **19**, 651.
- HEFFTER (A.). Alcaloïdes des cactées, **20**, 781.
- HEINKE (J. L.). Action du diazométhane sur quelques nitrimines et sur les dérivés nitrés aromatiques, **20**, 669.
- HELLMUTH, baron BUXHUYDEN et TAMMANN. Les hydrates du platino-cyanure de magnésium et leur solubilité, **20**, 308.
- HELVIG (W.). Voy. F. KERRMANN.
- HENRICH (F.). Sur les dérivés de l'amino-urée, **20**, 939.
- HENRIET (H.). Voy. A. LÉVY.
- HENRIQUES (R.). L'acide cérotique et l'alcool cérylique, **20**, 71.
- HENRY (L.). Sur divers composés nitrés aliphatiques, **19**, 155, 411.
- HENRY (T. A.). Voy. W. R. DUNSTAN.
- HENTSCH (W.). Préparation commune du chlorure d'azote, **20**, 67.
 — Action du chlorure d'azote sur l'aniline, la méthylaniline et la diméthylaniline, **20**, 90. — Produit final de l'action du chlorure d'azote sur la diméthylaniline, **20**, 402. — Sur une synthèse de la diphenylthiandéine, **20**, 463. — Sur la synthèse de l'indigo de Heumann, **20**, 878.
- HEPP (E.). Voy. O. FISCHER.
- HERINGA (J.). Voy. E. MULDER.
- HÉRISSEY (H.). Voy. EM. BOURQUELOT.
- HERRMANN (F.). Détermination du nombre des paraffines isomères de formule C_nH_{2n+2} , **20**, 66; réponse aux observations critiques de M. Loschitsch, **20**, 385.
- HERRMANN (P.). Voy. D. VORLAENDER.
- HERTZ (C. H.) et T. R. BOGGS. Étude des mélanges des chlorure, bromure, iodure et sulfocyanure de plomb, **20**, 431.
- HERZ (W.). Voy. A. LADENBURG.
- HERZIG (J.). Sur le morin et la constitution des dérivés de la flavone et du flavonol, **20**, 781. — Action de l'acide iodhydrique sur les dérivés bromés aromatiques, **20**, 784. — Produits de condensation de la phloroglucine et de la phloroglucide, **20**, 861.

- HERZIG (J.) et H. MEYER. Sur le dosage des groupes alcoylés liés à l'azote, **20**, 265. — Sur la pilocarpidine, **20**, 781.
- HERZIG (J.) et F. SCHIFF. Sur les principes immédiats de la résine de guaiac, **20**, 785, 786.
- HESS (Fr.). Voy. W. LOSSEN, C. KIRSCHNICK et P. SCHNEIDER.
- HESSE (J.). Sur quelques dérivés de la pyrocatechine, **20**, 516.
- HESSE (O.). Sur la composition des lichens, **20**, 110, 608. — Sur l'hydrocinchonine, **20**, 356. — Sur les principes immédiats des lichens, **20**, 949, 955.
- HEUBACH (W.). Voy. P. JANNASCH.
- HEUSLER (Fr.). Constitution des goudrons schisteux écossais et formation des goudrons, **20**, 263.
- HEWITT (J. Th.) et FR. DIXON. Condensation de l'hydrate de chloral avec l'orcine, **20**, 813.
- HEWITT (J. Th.) et F. G. POPE. Dérivés de la bromotolylhydrazine, **20**, 407.
- HEWITT (J. Th.) et H. E. STEVENSON. Azophénols dérivés de la bromo-p-toluidine de Wroblewski, **20**, 773. — Action de l' α -naphtylamine sur l'acide bromotoluène-azosalicylique, **20**, 773. — Sur l'azophénine, **20**, 774.
- HIBBERT (W.). Voy. J. H. GLADSTONE.
- HIELSCHER (R.). Sur l' α -méthylpyrrolino, la Az-méthyl- α -méthylpyrrolino et la Az-méthyl- α -méthylpyrrolidine, **20**, 448.
- HIGBEE (H. H.). Voy. A. MICHAEL et F. LUEHN.
- HILDEBRAND (O.). Voy. W. AUTENRIETH.
- HILL (H. B.) et H. E. SAWER. Transformation de l'acide méthylpyromucique en acide aldéhydropyromucique et en acide déhydropyromucique, **20**, 459.
- HILLAND (W.). Voy. A. HANTZSCH.
- HILLYER (H. W.). Sur les alcoolates d'aluminium, **20**, 457.
- HINRICHSSEN (W.). Voy. P. JANNASCH.
- HINSBERG (O.). L'acide benzenesulfonique comme réactif, **20**, 145.
- HINSBERG (O.) et A. SIMCOFF. Synthèse des dérivés du naphthindol, **20**, 403.
- HINTERSKIRCH (W.). Voy. P. JANNASCH.
- HINTZ (E.) et H. WEBER. Sur la séparation des oxydes du thorium et du cérium, **20**, 153. — Recherches sur les manchons à incandescence, **20**, 191.
- HINZE (A.). Voy. J. TWEEGER.
- HIRSCH diazo trans 668.
- HJELT de s homc oxali
- HOFF () Sur l d'am
- HOFFA — Voy
- HOFMA naiss l'hyd **20**, — Voy
- HOFMA binai avec — S triqu amin
- HOFME mati mine
- HOLLA préci élect — S par princ taux
- HOLLEI récip **19**,
- HOLLY
- HOPFG. de la
- HOPKIN sur l
- HOPKIN les d proté
- HOPKIN lisati d'ori
- HORN
- HOWE quel et si et de
- HOWIT
- HUDSO
- HUERN
- HUGOT en e **19**, niun
- HUMNI
- HUPPE **20**,
- HUTZL mati isobi

HYBRINETTE (S.). Sur la présence d'acides gras non volatils dans l'urine humaine normale, **20**, 287.

I

IZKOVSKA (M^{me}) et E. WAGNER. Oxydation de l'acétyltriméthylène, **20**, 850.

JEWSEY (W.). Sur les produits de réduction de la nitromenthone, **20**, 891.

— Voy. M. KONOWALOFF.

IMBERT (H.). Action de la cyanamide sur le bromanile en présence de la potasse, **19**, 318. — Action de la cyanamide sur le chloranile en présence de la potasse, **19**, 938. — Action du chloranile sur la pyridine, **19**, 1008.

IMBERT (H.) et A. ASTRUC. Sur la neutralisation de l'acide glycérophosphorique par les alcalis en présence d'hélianthine A et de phénolphtaléine, **19**, 200. — De l'acidité urinaire, **19**, 1016.

IMBERT (H.) et G. BELUGOU. Chaleur de neutralisation de l'acide glycérophosphorique, **19**, 200.

IMBERT (H.) et J. PAGES. Action de l'acide sulfanilique sur le chloranile en présence de potasse, **19**, 575.

IMHOFF (P.). Voy. Ad. CLAUS.

IODSITCH (J.). Action du zinc sur les alcools halogénés et sur leurs éthers acétiques, **20**, 907.

IPATIEFF (W.). Action du bromure de β -diméthyltriméthylène sur le malonate d'éthyle sodé, **20**, 648. — Action de la poudre de zinc sur les dibromures $C_6H_2Br_2$ en solution alcoolique, **20**, 903. — Action du malonate d'éthyle sodé sur les dibromures $C_6H_2Br_2$, **20**, 912.

IPPEN (G. A.). Production artificielle de cinabre, **20**, 117.

ISTRATI (C.) et G. OETTINGER. Etude sur le sucre réducteur contenu dans 13 variétés de maïs, **20**, 308.

J

JABLONSKY (L.). Voy. C. HARRIES.

JACK (O.). Voy. Ad. CLAUS.

JACKSON (C. L.) et W. F. BOOS. Sur les produits colorés obtenus par l'action de l'éthylate de sodium sur le chlorure de picryle, **20**, 708.

JACKSON (C. L.) et F. B. GALLIVAN. Sur la 3,4,5-tribromaniline et sur quelques dérivés du tribromobenzène dissymétrique, **20**, 469.

JACKSON (C. L.) et W. KOCH. Action de l'iode sur le sel de plomb de la pyrocatechine, **20**, 705.

JACKSON (C. L.) et H. A. TORREY. Sur l'oxyde du dibenzoate du dichlorodiméthoxybenzène, **20**, 712.

JACOBI (A.). Voy. E. BUCHNER.

JACOBSON (P.) et A. TURNBULL. Sur les produits de réduction des combinaisons azoïques, **20**, 565.

JAGER (L. DE). Sur la réaction de l'urine, **20**, 685.

JAHANNESSEN (A.) et E. WANG. Etudes sur la physiologie de la nutrition du nourrisson, **20**, 800.

JAHN (H.). Association ou dissociation? Réponse à MM. Crompton et Traube, **20**, 578.

JAKOVINE (A.). Sur la dépendance de la pression osmotique de l'affinité du corps dissous pour le dissolvant, **20**, 449.

JANATAR (C.). Sur la théorie de M. Jakovine, **20**, 451.

JANNASCH (P.) et A. BARTELS. Sur l'hexaéthylbenzène, **20**, 807.

JANNASCH (P.) et W. HEUBACH. Influence du sodium sur le dibromomesitylène, **20**, 79.

JANNASCH (P.) et W. HINRICHSSEN. Sur les anisols et phénétols alcoylés, **20**, 811.

JANNASCH (P.) et W. HINTERSKIRCH. Migration du chlore de la chaîne latérale dans le noyau lors de la décomposition des iodochlorures aromatiques, **20**, 811.

JANNASCH (P.) et E. KÖLITZ. Préparation du diméthoxydiphényle, **20**, 809.

JANNASCH (P.) et M. NAPHTALI. Dérivés de la phénétidine, **20**, 812.

JAPP (F. R.) et A. FINDLAY. Phénanthrone, **20**, 20.

JAPP (F. R.) et A. TINGLE. Dérivés résultant de l'action de l'ammoniac et de la phénylhydrazine sur l' $\alpha\beta$ -dibenzoylcinnamène [anhydriacétophénonebenzile], **20**, 159.

JARRY (R.). Sur les bromures d'argent ammoniacaux, **19**, 671.

JOANNIS (A.). Sur l'existence d'un sulfate cuivreux, **19**, 193.

JON (A.). Nouveaux composés des métaux de la cériole, **19**, 196. — Sur la formule d'oxydation des sels de cobalt en liqueur alcaline, **19**, 1030. — Analyse volumétrique en liqueur alcaline par un réducteur ferreux, **19**, 1038.

- JOERGENSEN (S. M.). Sur la constitution des bases du cobalt, du chrome et du rhodium, **20**, 120.
- JOFFRE (J.). Sur la solubilité dans l'eau du phosphate tricalcique et de l'apatite, **19**, 371, 372.
- JOHANNSEN (F.). Voy. F. KUNCKELL.
- JOLY (A.) et E. LEIDÉ. Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins des métaux du groupe du platine; composés du rhodium, **19**, 1031.
- JOLLY (L.). Recherches sur le phosphore organique, **19**, 319.
- JONES (H. C.). Sur un appareil pratique et commode pour la détermination des points d'ébullition des liquides peu volatils ou très volatils, **20**, 496. — Poids atomique du prasodmium et du néodymium, **20**, 585.
- JONES (H. C.) et S. H. KING. Détermination de la dissociation des électrolytes par la méthode du point d'ébullition, **20**, 690.
- JONES (L. C.). Action de l'acide carbonique sur les borates solubles, **20**, 693.
- JONES (L. W.). Sur les sels des carbures nitrés et sur quelques dérivés de l'hydroxylamine, **20**, 275.
- JORISSEN (W. P.). Formation des peroxydes d'acides sous l'influence de l'oxygène actif, **19**, 155.
- JOULIE (H.). Sur le dosage de l'acidité urinaire, **19**, 205.
- JOVITSCHITSCH (M. Z.). Action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'éther isonitrosoacétalacétique, **20**, 75. — Combinaisons renfermant une nouvelle chaîne, **20**, 104. — Sur la liqueur de Fehling, **20**, 639.
- JUNGAHN (A.). Nouveau procédé de préparation des dérivés tétraziniques, **20**, 444. — Nouveau mode de formation de l'acide α -m-xylylsulfamique, **20**, 592.
- K**
- KACER (K.). Voy. FR. REVERDIN.
- KAHNE (R.). Voy. A. MICHAELIS.
- KAHL (L.). Sur les produits de condensation des aldéhydes avec les phénols et les acides phénolcarboniques et sur les matières colorantes du diphenylmethane qui en dérivent, **20**, 291.
- Voy. R. MOEHLAI.
- KAHLBERG (L.) et A. T. LINCOLN. Solution des silicates alcalins, **20**, 584.
- KAISER (F.). Voy. C. HARRIES.
- KAMMER (ERN.). Voy. W. LOSSEN.
- KASSNER (O.). Voy. AD. CLAUS.
- KASTLE (J. H.). Relations entre la saveur et l'affinité des acides, **20**, 630.
- KASTLE (J. H.), P. MURRILL et J. C. FRAZER. Sur la décomposition des éthers des acides sulfoniques par l'eau, par les acides et par les sels, **20**, 221.
- KAUSCH (P.). Voy. R. WALTHER.
- KEHRMANN (F.). Sur le changement de place des doubles liaisons orthoquinoidiques dans les azoniums et sur ses causes, **20**, 566.
- KEHRMANN (F.) et G. BANATRIAN. Sur l'aminokinone, **20**, 934.
- KEHRMANN (F.) et O. FEDER. Le cinquième isomère de la rosinduline, **20**, 173.
- KEHRMANN (F.) et E. GAUHE. Constitution du nitroaminophénol qui se forme par l'action de l'acide sulfurique sur l'o-nitrodiazobenzénimide, **20**, 939.
- KEHRMANN (F.) et W. HELWIG. Action des amines grasses et aromatiques sur les sels du phénylisonaphthénazonium, **20**, 172.
- KEHRMANN (F.) et M. MATIS. Sur la 6-acétamino- β -naphthoquinone et quelques-uns de ses dérivés, **20**, 936. — Constitution du dérivé d-nitré obtenu par nitration du β -naphthol, **20**, 937.
- KEHRMANN (F.) et W. SCHAPOSCHNIKOFF. Sur les sels du phényl- et du naphthyl-phénazonium, etc., **20**, 170.
- KEHRMANN (F.) et F. ZIMMERLI. Sur la 3-acétamino- β -naphthoquinone et quelques-uns de ses dérivés, **20**, 935.
- KELLER (E.). Sur le sélénium et le tellure, **20**, 4. — Composition et formation des boues insolubles dans le raffinage électrolytique du cuivre, **20**, 4.
- KEPPLER (F.). Sur l'iodochlorure de phényle, **20**, 593.
- KERKHOF (W.). Voy. A. MICHAELIS.
- KERP (W.) et FR. MÜLLER. Sur la camphorone, l'isophorone et l'oxyde de mésityle, **20**, 360.
- KIESEWETTER (M.). Voy. W. WILGENUS.
- KIJNER (N.). Sur la structure de l'hexahydrobenzène, **20**, 219. — Action de l'hydroxylamine sur la bromométhylamine, **20**, 490, 491. — Sur l'oxydation des menthyl-, octyl- et heptylhydrazines, **20**, 667.
- KING (S. H.). Voy. H. C. JONES.
- KIRPAL (C.). Sur les éthers isomères des acides hémipinique et papavarique, **20**, 22.

- KIRSCHNICK (C.).** Voy. W. LOSSEN.
- KJELLIN (C.)** et K. G. KUYLENSTJERNA. Sur quelques dérivés aliphatiques de l'oxythio-urée, **20**, 143.
- KLAGES (A.)** et P. ALLENDORFF. Sur quelques produits d'addition de cétones aromatiques et d'acide orthophosphorique, **20**, 665. — Réduction des cétones aromatiques par le sonium et l'éthanol, **20**, 762.
- KLING (M.).** Action du chlorure de titane $TiCl_4$ sur quelques composés organiques, **19**, 190. — Alcoylimides pyrotartriques et action des chlorures d'acides sur les alcoyltartrimes, **20**, 247.
- KLINGER (H.).** Voy. A. BASSE.
- KLINGER (H.)** et W. KOLVENBACH. Formation de l'acétohydroquinone au moyen de l'éthanal et de la benzoquinone sous l'influence de la lumière solaire, **20**, 595.
- KLOBB (T.).** Action de l'aniline et de la phénylcarbimide sur des acides cétoniques de la série $C_nH^{n-1}O^2$, **19**, 211, 389. — Préparation et propriétés de l'acide α -méthyl- β -benzoylpropionique et son action sur l'aniline, **19**, 995.
- KLOBSKI (W.)** et St. de KOSTANECKI. Sur les oxybenzylidènebromindanones, **20**, 522.
- KNOEPFER (G.).** Voy. G. GOLDSCHMIEDT.
- KNOEVENAGEL (E.).** Recherches sur la série hydroaromatique, **20**, 50. — Synthèse des éthers alcoylidène-acétylacétiques, **20**, 530. — Sur le mécanisme de la condensation entre les aldéhydes et l'éther acétylacétique au moyen de l'ammoniaque et des amines, **20**, 510.
- KNOEVENAGEL (E.)** et C. FISCHER. Synthèse et constitution de l'isophorone, **20**, 56.
- KNOEVENAGEL (E.)** et A. FRIES. Synthèses dans la série pyridique : sur un développement de la synthèse des dérivés dihydropyridiques de Hantzsch, **20**, 570; action du malonate d'éthyle sur l'éther β -aminocrotonique, **20**, 571.
- KNOEVENAGEL (E.)** et Mac-GARVEY. Sur les degrés d'hydrogénation du *m*-xylène, **20**, 53.
- KNOEVENAGEL (E.)** et A. SCHÜRENBERG. Constitution des cyclohexénones dérivées des 1,5-dicétones, **20**, 51.
- KNOEVENAGEL (E.)** et J. TIERBEN. Sur les degrés d'hydrogénation du toluène, **20**, 52.
- KNOEVENAGEL (E.)** et K. WEDENEYER. Rectification relative aux tétrahydrophénols et aux dihydrobenzénes, **20**, 54.
- KNOEVENAGEL (E.)** et G. WIEDERMANN. Sur le menthol symétrique, **20**, 54.
- KNORR (A. E.).** Modification de la méthode usuelle des essais d'argent, **20**, 430.
- KNORR (L.).** Sur les éthers diacétylsucciniques, **20**, 71.
- KNORR (L.)** et H. MATTHES. Sur l'éthanolméthylamine et sur la diéthanolméthylamine, **20**, 610.
- KNORR (L.)** et W. SCHMIDT. Sur les bases à fonction alcool dérivées de l'éthylamine, **20**, 611.
- KOCH (E.).** Voy. J. PINNOW.
- KOCH (W.).** Voy. C. L. JACKSON.
- KOELITZ (E.).** Voy. P. JANNASCH.
- KOHLER (E. P.).** Sur les acides sulfoniques de la série grasse : acide éthane-1,2-disulfonique, **20**, 196.
- KOHN (C. A.).** Fabrication et propriétés du carborandum, **20**, 121.
- KOHN (L.).** Voy. M. BRAUCHBAR.
- Voy. A. FRANCKE.
- KOHN (L.)** et V. KULISCH. Sur la strophantine, **20**, 606, 946.
- KOLOTOF (S.).** Sur l'hydroxylamine, **20**, 920.
- KOLVENBACH (W.).** Voy. H. KLINGER.
- KONDAKOFF (W.)** et Th. GORBOUNOFF. Sur la transformation isomérique de la dihydrocarvone en carvénone et sur la production du tétrahydrocarvéol, **20**, 107, 488.
- KONOWALOFF (M.).** Nitration des xylènes, **20**, 249. — Nouvelles combinaisons du bromure d'aluminium avec des matières organiques, **20**, 381. — Combinaisons des sels halogénés d'aluminium avec quelques composés organiques ; synthèse de composés organiques du soufre, **20**, 840. — Sur l'isomérisation des carbures dans les synthèses par la méthode de Friedel et Crafts, **20**, 858.
- KONOWALOFF (M.)** et W. LEWSKI. Aminomenthone et ses dérivés, **20**, 828.
- KOSTANECKI (St. de).** Voy. T. EMILEWICZ.
- Voy. W. FEUERSTEIN.
- Voy. R. HALLER.
- Voy. W. KLOBSKI.
- KOSTANECKI (St. de)** et D. MARON. Sur la 2-oxydibenzalcétone, **20**, 523.
- KOTRILOFF (B.).** Dosage volumétrique de l'éthanol et de l'acétate d'éthyle, **20**, 112.
- KOURNAKOFF (N.).** Rapport entre la couleur et la structure des sels doubles halogénés, **20**, 453.
- KOURSANOFF (N.).** Sur l'amylamine secondaire, **20**, 658. — Oxime de la méthylpropylcétone et amylamine secondaire, **20**, 816.

- KRAMERS (I. G.). Dosage des sels de quinine par le nitroprussiate de sodium, **19**, 45.
- KRENNER (J. A.). Sur la lorandite, sulfarsénite naturel de thallium, **20**, 120.
- KREZMAR (H.). Distillation de la phtalide avec la chaux, **20**, 926.
- KROMER (N.). Recherches sur le masut (mazout), **20**, 491.
- KRUG (W. H.). Voy. H. W. WILEY.
- KRÜGER (M.) et C. SALOMON. Les bases alloxuriques de l'urine, **20**, 690.
- KRÜSS (G.). Sur la chimie du thorium, **20**, 119.
- KUDERNATSCHE (R.). Introduction directe de l'hydroxyle dans la β -oxypyridine, **20**, 778.
- KUGEL (M.). Recherches sur l'acide β -benzoylpropionique, **20**, 211.
- KÜHLING (O.). Préparation de la phénylhydrazone de l'alloxane à partir de l'acide barbiturique, **20**, 917.
- KULISCH (V.). Voy. L. KOHN.
- KUNCKELL (A.). Voy. A. MICHAELIS.
- KUNCKELL (F.) et FR. JOHANNSEN. Sur quelques cétones mono- et dihalogénées, **20**, 290.
- KUNCKELL (F.) et W. SCHEVEN. Sur quelques cétones bromées, **20**, 291.
- KUNZ (J.). Action des oxydes d'azote sur les mercure-alcoyles, **20**, 858.
- KUNZ-KRAUSE (H.). Recherches dans la série cinnamique, **20**, 737.
- KUSPERT (F.). Voy. K. A. HOFMANN.
- KÜSTER (F. W.). Sur un produit de dédoublement de la matière colorante biliaire, l'acide biliverdique, **20**, 410. — Sur les racémiques, **20**, 801.
- KUTSCHERA (Fr.). Contribution à l'étude de l'englema sanguinea, **20**, 799.
- KUYLENSJERNA (K. G.). Voy. C. KJELLIN.
- L**
- LAAR (J. J. van). Généralité absolue de la loi de dilution, **20**, 582.
- LABELL (H.). Sur l'essence de thym, **19**, 949, 1009. — Voy. J. FLATAU.
- LABORDE (J.). Sur les ferments des maladies des vins, **19**, 736.
- LACHMANN (A.). Rapports qui existent entre l'azote trivalent et l'azote pentavalent, **20**, 531. — Voy. P. C. FRIEHL.
- LACHOIX (A.). Sur le sulfate anhydre de calcium produit par la déshydratation du gypse, **19**, 316. — Sur la formation d'anhydrite par calcination du gypse à haute température, **19**, 316. — Sur la ktypéite, nouvelle forme de carbonate de calcium différant de la calcite et de l'aragonite, **19**, 317.
- LADENBURG (A.). Sur une isométrie dans la série de la piperidine, **20**, 446. — Sur l' α -éthylpiperidine et sur son dérivé méthylé, **20**, 446. — Sur la Az-méthylpépécoline, **20**, 446. — Sur la racémie, **20**, 450.
- LADENBURG (A.). Sur la racémie partielle, **20**, 897.
- LADENBURG (A.) et W. HERZ. Sur l'existence de dérivés cycliques possédant une liaison en position para, **20**, 220. — Sur le racémisme partiel, **20**, 609.
- LAFONT (J.). Voy. G. BOUCHARDAT.
- LAGATE (H.). Sur la casse des vins, interprétation nouvelle basée sur le rôle du fer, **19**, 42.
- LAGEMAN (Cl.). Sur la chaux sodée blanche, **20**, 489.
- LAGUTT (J.). Voy. E. BAMBERGER.
- LAMANNA (P. A.). Sur l'acidité de l'urine, **20**, 574. — Détermination du fer dans le sulfate de cuivre commercial, **20**, 837.
- LANBLING (E.). Sur les phényluréthanes des éthers et des nitriles de quelques oxyacides, **19**, 675, 771. — Sur les phényluréthanes de quelques corps à fonction alcool tertiaire, **19**, 675, 776. — Sur les dicétones du tétrahydro- β -oxazol dérivées des phényluréthanes de quelques oxyacides, **19**, 675, 779.
- LANDAU (J.). Sur la diméthoxyindanedione et quelques-uns de ses dérivés, **20**, 834.
- LANDER (A.). Voy. J. J. DORRIS. — Voy. Th. PURDIE.
- LANDOLPH (Fr.). Analyse optique des urines, sucre diabétique thermooptique positif et négatif, **19**, 932.
- LANDSBERGER (W.). Nouvelle modification de la méthode ébullioscopique, **20**, 419.
- LANGGOLF (S.). Dosage du soufre nuisible dans la houille, **20**, 69.
- LAPWORTH (A.). Une base possible de généralisation des changements intramoléculaires dans les composés organiques, **20**, 802. — Sulfonation de la benzophénone et du diphenylméthane, **20**, 813.
- LASNE (H.). Sur le dosage de l'acidophosphorique, **19**, 1039.
- LEAN (B.) et FR. H. LEFS. Réaction du chlorure d'éthylène sur le manganate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium, **20**, 11.
- LEAN (B.) et W. H. WHATMONGER. Nouveau procédé pour la préparation de l'iode pur, **20**, 420.

- LEAN (W.). Voy. J. N. COLLIE.
- LEBEAU (P.). Sur un procédé de préparation des bronzes de glucinium, **19**, 54, 64. — Préparation du glucinium par électrolyse, **19**, 409. — Sur l'iodure de glucinium, **19**, 800. — Préparation et propriétés du fluorure de glucinium anhydre et de l'oxyfluorure de glucinium, **19**, 824. — Traitement industriel de l'éméraude au four électrique, **19**, 940.
- LE CHATELIER (H.). Observations sur les critiques adressées par M. Reyckler à la théorie des dissolutions de M. Crompton, **19**, 163.
- LE CHATELIER (H.) et O. BOUDOUARD. Sur les limites d'inflammabilité des mélanges gazeux, **19**, 435, 483.
- LECLÈRE (A.). Sur l'analyse des silicates, **19**, 160.
- LEENT (F. H. van). Action de l'acide azotique sur l'étain en présence des métaux du groupe du fer, **19**, 410.
- LEES (Fr. H.). Voy. B. LEAN.
- LEPÈVRE (L.). Sur un mode de mercerisage du coton non accompagné du retrait du fil, **19**, 859.
- LEFFLER (R. L.). Neutralisation du chlorure d'aluminium, **20**, 694. — Voy. H. BREARLEY.
- LEHFELDT (R. A.). Propriétés des mélanges de liquides, **20**, 691.
- LEHMANN (Fr.). Voy. C. HARRIES.
- LEHMANN (Th.). Voy. C. ENGLER.
- LEIDÉ (E.). Voy. A. JOLY.
- LEIGHTON (V.). Action de l'éthylate de sodium sur les éthers α -dibromohydrocinnamique, citra-dibromopyrotartrique et α -dibromopropionique, **20**, 343.
- LEINS (H.). Voy. H. BRUNNER.
- LEMOULT (P.). Sur le chlorure cyanurique, **19**, 36. — Sur l'argentcyanamide, **19**, 95. — Sur la chlorocyanamide, **19**, 95. — Sur les isocyanurates alcooliques et la formule de constitution de l'acide cyanurique, **19**, 197. — Sur les éthers isocyaniques et la chaleur de formation de l'acide cyanique liquide, **19**, 198.
- LENHER (V.) et E. F. SMITH. Sélénure d'ammonium, **20**, 889.
- LENZE (F.). Voy. W. WILL.
- LEPIERRE (Ch.). Mucine vraie produite par un bacille fluorescent pathogène, **19**, 416. — Détermination de l'acidité des urines, **19**, 655. — Mucine nouvelle extraite d'un kyste ovarien, **19**, 722. — Acidité des urines; réponse aux observations de M. Denigès et de M. Lépineois, **19**, 927.
- LEPINOIS (E.). Sur l'acidité urinaire, **19**, 822. — Action du formol sur le corps thyroïde. Conservation des glandes fraîches, **19**, 932.
- LE ROY (G. A.). Recherche de la suture de bois dans les farines, **19**, 478, 480.
- LESINSKY (J.) et Ch. GUNDLICH. Sur les combinaisons du thorium, **20**, 120. — Action du sulfure d'ammonium sur l'hydrate de chloral, **20**, 457.
- LÉVY (A.) et H. HENRIET. L'acide carbonique de l'atmosphère, **19**, 942, 1040.
- LÉVY (A.) et F. MABROUTIN. Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau, **19**, 149.
- LEY (H.). Sur la dissociation électrolytique, **20**, 113. — Action des hydroxylamines sur les imides chlorées et sur les anilidoximes, **20**, 442. — Sur les oxyamidoximes, une nouvelle classe de dérivés de l'hydroxylamine, **20**, 921.
- LEYS (A.). Dosage de l'acide formique en présence d'acide acétique et de corps organiques facilement oxydables, **20**, 472.
- LIDOF (A.). Présence de l'azote dans le suint; réponse à MM. Darms-tædter et Lifschitz, **20**, 895.
- LIEBEN (Aut.). Réduction de l'acide carbonique à la température ordinaire par le magnésium platiné, **20**, 274, 742. — Présence de quelques substances organiques très simples dans le règne végétal, **20**, 835.
- LIEBERMANN (C.). Sur un groupe de matières colorantes dérivées de l'hydrobisindanedione, **20**, 260. — Sur la matière colorante de la cochenille, **20**, 892. — Remarques sur l'acide allocinnamique, **20**, 929.
- LIEBERMANN (C.) et G. CYDULSKI. Sur les matières colorantes de la lignone et sur la cérulignone, **20**, 619.
- LIEBERMANN (C.) et H. VOSWINKEL. Constitution de la matière colorante de la cochenille, **20**, 184.
- LIEBERMANN (L.) et S. SZERELY. Nouvelle méthode de dosage des matières grasses dans les substances alimentaires, la viande, les excréments, etc., **20**, 958.
- LIERIG (H. de). Voy. Ad. BAYER.
- LIEBKNECHT (O.). Voy. A. ROSENHEIM.
- LIEBRECHT (A.). Dérivés iodés des albuminoïdes, **20**, 409.
- LIFSCHÜTZ (J.). Voy. L. DARNSTADTER.
- LILIENTHAL (M.) et S. TAUS. Glycol et aldol provenant de la réaction de l'aldéhyde isobutylique sur l'aldéhyde isovalérique, **20**, 749; — sur l'éthanal, **20**, 750.

- LIMPRICHT (H.). Sur la dicrésylphthalide, **20**, 345. — Sur l'acide *p*-toluyl-o-benzoïque, **20**, 347. — Sur l'acide diméthylaniline - phthaloylique, **20**, 558.
- LINCOLN (A. T.). Voy. L. KAHLBERG.
- LINDENBERG (E.). Voy. A. EINHORN.
- LINET (L.). Notice sur la vie et les travaux de Aimé Girard, **19**, I-XXVI. — Notice bibliographique sur les *Annales de la Brasserie et de la Distillerie*, par A. Fernbach, **19**, 209.
- Voy. A. GIRARD.
- LINEBARGER (C. E.). Sur la tension superficielle des solutions aqueuses d'acide oxalique, d'acide tartrique et d'acide citrique, **20**, 449. — Vitesse de coagulation des colloïdes, **20**, 897.
- LINGG (F.). Voy. E. BUCHNER.
- LIUBARSKY (E.). Sur les acides liquides de la graisse de phoque, **20**, 799.
- LIUBARSKY (J.). Voy. A. BOGORODSKY.
- LIPINSKI (P.). Sur les combinaisons *n*-ocylïques, **20**, 545.
- LIPP (A.). Dérivés de la pyrroline, de la pyrrolidine, de la tétrahydropyridine et de la pipéridine, **20**, 604.
- LIPPMANN (E. O. del.). Quelques éléments rares des salins de betteraves, **20**, 536. — Sur une substance résineuse du jus de betteraves, **20**, 636.
- LIST (E.). Voy. A. WOHL.
- LIST (R.) et M. STEIN. Sur les chlorures isomériques de l'acide *o*-sulfo-benzoïque et sur un cas intéressant de tautomérie, **20**, 753.
- LIVERSIDGE (A.). Structure cristalline des pépites d'or, de platine et des lingots d'or, **20**, 246.
- LOCKE (J.). Action de l'hydrogène sulfuré sur les vanadates, **20**, 586.
- LOCZKA (J.). Une petite pipette, **20**, 496.
- LÖELOFF (C.). Sur les dérivés antimonies de l'anisol et du phénétol, **20**, 225.
- LONGI (A.). Détermination du soufre dans le gaz d'éclairage, **20**, 433.
- LONGI (A.) et L. BONAVIA. Action du permanganate de potassium et du peroxyde de sodium sur les acides du soufre et de l'iode, **20**, 898. — Sur quelques cas spéciaux de détermination du soufre et de l'iode, **20**, 902. — Séparation du soufre dithionique des autres acides du soufre, **20**, 903.
- LOSANITSCH (S. M.). Les espèces isomériques dans les homologues de la série paraffinique, **20**, 122. — Remarques sur le mémoire de M. Herrmann relatif au nombre des carbon
- res paraffiniques isomériques, **20**, 195.
- LOSSEN (W.). Sur les acides tétrazotique, oxy- et dioxytétrazotique, **20**, 161. — Sur les acides dibromosucciniques, **20**, 314.
- LOSSEN (W.) et Fr. BOGDAN. Acides phénylglycolényl et phénylglyoxényldioxytétrazotiques, **20**, 164. — Acide phénylglycolényloxytétrazotique, **20**, 168.
- LOSSEN (W.) et J. COLMAN. Sur l'acide anisényltétrazotique, **20**, 169.
- LOSSEN (W.) et Fr. FUCHS. Sur l'acide benzényloxytétrazotique, **20**, 165.
- LOSSEN (W.) et G. GRABOWSKI. Acide β -naphtényldioxytétrazotique, **20**, 165.
- LOSSEN (W.) et M. GRÜNEBERG. Sur l'acide benzényldioxytétrazotique, **20**, 162.
- LOSSEN (W.), Fr. HESS, C. KIRSCHNICK et P. SCHNEIDER. Acide *p*-tolényldioxytétrazotique et ses sels, **20**, 163.
- LOSSEN (W.) et E. KAMMER. Sur l'acide phénéthylénoxytétrazotique, **20**, 167.
- LOSSEN (W.) et C. KIRSCHNICK. Sur l'acide *p*-tolényltétrazotique, **20**, 169.
- LOSSEN (W.) et P. SCHNEIDER. Sur l'acide *p*-tolényloxytétrazotique, **20**, 166.
- LOSSEN (W.) et Fr. STÄTIUS. Sur l'acide benzényltétrazotique, **20**, 168.
- LOVISATO (D. I.). Sur quelques espèces minérales de la Sardaigne, **20**, 90.
- LUCAS (M.). Dosage de l'oxygène dans le cuivre, **19**, 795. — Dosage colorimétrique du cuivre, **19**, 815. — Séparation du cuivre et de l'antimoine, **19**, 817.
- LUEHN (F.). Voy. A. MICHAEL et H. H. HIGBEE.
- LUMIÈRE (Frères) et A. SEYEWITZ. Sur une réaction des aldéhydes et des acétones, **19**, 131.
- LUMSDEN (J. S.). Voy. J. WALKER.
- LUTZ (O.). Voy. P. WALDEN.
- LYOD (L. L.). Voy. J. J. SUDBRUGH.

M

- MABERY (Ch. F.). Sur la composition du pétrole de Californie, **20**, 239. — Constitution des pétroles de Pensylvanie, de l'Ohio et du Canada; étude de la portion bouillant entre 150 et 220°, **20**, 366.
- MABERY (Ch. F.) et J. HUDSON. Sur le pouvoir réfringent des hydrocarbures du pétrole et de leurs dérivés chlorés, **20**, 366.

- MACALLUM (A. B.). Nouvelle méthode servant à distinguer les composés organiques et les composés inorganiques du fer, **20**, 187.
- MAC-CRAE (J.). Voy. P. FRANKLAND.
- MAC-DERMOTT (H. E.). Voy. R. H. CRITTENDEN et L. B. MENDEL.
- MAC-GARVEY. Voy. E. KNOVENAGEL.
- MAC-INTOSH (D.). Piles étalons, **20**, 588.
- MAGNANINI (G.) et G. MALAGNINI. Sur la conductibilité thermique des vapeurs rouges (hypozotide), **20**, 382.
- MAHON (R. W.). Dosage du phosphore dans l'acier, **20**, 5.
- MAILLARD (L.). Sur le rôle de l'ionisation des sels dans leur toxicité, **19**, 936.
- MAJERANA (A.). Préparation du diamant, **20**, 67.
- MALAGNINI (G.). Voy. G. DACCOMO. — Voy. G. MAGNANINI.
- MALHOT (H.). Sur un vin en blanc de la Mitidja, à faible extrait, **19**, 423.
- MALLET (Ed.). Voy. F. ULLMANN.
- MALLET (J. W.). Sur un cas remarquable de polymérisation rapide du chloral, **20**, 201. — Sur la solubilité du gaz ammoniac dans l'eau, **20**, 421.
- MALOSSE (Th.). Voy. J. A. BATTANDIER.
- MANASSE (O.) et E. SAMUEL. Sur la camphoquinone, **20**, 263.
- MANASSEIN (M. de). Fermentation sans cellules de levure, **20**, 270.
- MANGIN (L.). Sur un nouveau réactif de la cellulose, **19**, 943.
- MANCUSO-LIMA (G.). Détermination de l'essence de térébenthine dans l'essence de citron, **20**, 448.
- MAQUENNE (L.). Sur le poids moléculaire moyen de la matière soluble dans les graines en germination, **19**, 41. — Sur le dosage du glucose par la méthode de Lehmann, **19**, 546, 926.
- MARACZEWSKI (W. de). Les matières minérales des organes du corps humain, **20**, 634.
- MARBOUTIN (F.). Voy. A. LÉVY.
- MARBOUTIN (F.) et M. MOLINIÉ. Sur le dosage volumétrique de l'acide sulfurique combiné, **19**, 713, 714.
- MARBOUTIN (F.) et A. PÉCOUL. Sur un appareil permettant d'obtenir des courants gazeux synchrones dans le dosage des gaz de l'atmosphère, **19**, 737, 819.
- MARCHLEWSKI (L.). Sur la chimie de la chlorophylle, **20**, 892.
- MARCHLEWSKI (L.) et L. RADCLIFFE. Sur l'indigotine, **20**, 944.
- MARCKWALD (W.) et A. CHWOLLES. Sur la théorie du dédoublement des combinaisons racémiques au moyen des corps actifs, **20**, 529. — Détermination du point d'ébullition des solutions aqueuses par l'appareil Beckmann, **20**, 737.
- MARCKWALD (W.) et H. H. FRAHNE. Sur les acides oxysulfoniques et sur les sulfones, **20**, 807.
- MARIE (Ch.). Action des chlorures d'acides gras ou aromatiques sur l'acide hypophosphoreux et les hypophosphites, **19**, 131. — Deux acides phosphorés résultant de la condensation de l'acide hypophosphoreux cristallisable avec la propaone, **19**, 258. — Procédé de dosage du phosphore dans les composés carbonés, **19**, 517.
- MARKFELDT (O.). Sur l'éthényltriimidonaphtalène et son dérivé acétylé, **20**, 599.
- MARKOWNIKOFF (W.). Quelques nouveaux constituants des pétroles du Caucase, **20**, 367. — Sur l'acide hydrocuminique (μ -pseudopropylcyclohexanecarbonique), **20**, 767. — Sur les composés cycliques de la série de l'hexaméthylène, **20**, 851, 853.
- MARKOWNIKOFF (W.) et TCHERDYNTEP. Action de l'acide isodihydrique sur les corps de la série saturée, **20**, 840.
- MARON (D.). Voy. ST. DE KOSTANECKI.
- MARQUIS. Voy. P. FREUNDLER.
- MARSDEN (Fr.). Voy. J. J. DOBBIE.
- MARTIN (F.). Voy. R. THRELFALL.
- MARTIN (H. W.). Voy. A. G. PERKIN.
- MASSOL (G.). Étude thermique de la fonction acide des trois acides oxybenzoïques. Influence de l'oxydyle phénolique, **19**, 249. — Chaleur de formation des méta- et para-oxybenzoates de sodium, **19**, 250. — Étude thermique de l'acide azélaïque, **19**, 301. — Données thermiques relatives à l'acide éthylmalonique. Comparaison avec ses isomères, les acides glutarique et méthylsuccinique, **19**, 828.
- MATHEWS (A.). Contribution à la chimie des spermatozoïdes, **20**, 633.
- MATIONON (C.). Préparation du carbure de sodium et de l'acétylène monosodé, **19**, 112. — Action du sodium sur l'acétylène, **19**, 114.
- MATIS (M.). Voy. F. KEHRMANN.
- MATROT (A.). Transformation de la sorbite en sorbose par le mycoderma vini, **19**, 159.
- MATTHES (H.). Voy. L. KNORR.
- MATTHEWS (F. E.). Hexabromure de benzène, **20**, 508. — Quelques dérivés de la benzophénone, **20**, 814.
- MAULEY (J. J.). Voy. V. H. VELEY.

- MAXWELL (W.). Sur la sensibilité relative des plantes à l'acidité du sol, **20**, 494. — Sur les méthodes et les dissolvants à employer pour doser les éléments du sol propres à servir de nourriture aux végétaux, **20**, 494.
- MEILLÈRE (G.). Réactif molybdique, **19**, 45.
- MEKEU (G.). Nouveau procédé d'attaque du platine. Préparation des bromoplatinates d'ammonium et de potassium, **19**, 195.
- Voy. A. ETARD.
- MELIKOFF (P.) et L. PISSARJEWSKY. Sur la peroxyde d'ammonium, **20**, 498, 533. — Sur les sels des acides pertungstique et permolybdique, **20**, 499. — Sur les hypertytanates et les hyperborates, **20**, 500.
- MENDEL (L. B.). Voy. R. H. CHITTENDEN et H. E. MAC-DERMOTT.
- MENDTHAL (Er.). Sur le soi-disant acide bromomalique, **20**, 316.
- MENSCHOUTKINE (B.). Action d'une haute température sur le triméthylène, **20**, 647. — Formation directe de la diméthylaniline avec l'iodobenzène et la diméthylamine, **20**, 636. — Formation de la diméthylaniline par la réaction de la diméthylamine avec le bromobenzène, l'iodobenzène ou le phénol, **20**, 867. — Sur les sels haloïdes de la méthylaniline et de la diméthylaniline, **20**, 868.
- Voy. A. WOLKOFF.
- MENSCHOUTKINE (N.). Sur la régularité d'accroissement des points d'ébullition des isomères de la série grasse, **20**, 197, 417, 835. — Contribution à l'étude des chaînes hydrocarbonées de la série grasse, **20**, 197. — Influence des chaînes latérales sur la vitesse de réaction des dérivés benzéniques, **20**, 220, 507. — Influence des chaînes latérales sur la vitesse de réaction des isomères de la série saturée, **20**, 243. — Influence des chaînes latérales sur la température d'ébullition des isomères de la série saturée, **20**, 244. — Sur quelques propriétés de l'anneau benzenique, **20**, 857.
- MERCK (E.). Sur la pilocarpidine, **19**, 415.
- METCALF (H. F.). Voy. H. L. WHEELER et P. T. WALDEN.
- METZNER (H.). Sur l'éther phénacétylmalonique, **20**, 221.
- METZNER (R.). Sur le poids atomique du fluor, **19**, 935. — Sur le seleniate de cuivre et son emploi à la préparation de l'acide selenique, **19**, 1029.
- MEVES (W.). Voy. F. FOERSTER.
- MEYER (A.). Voy. E. NÆLTING.
- MEYER (E.). Sur les dérivés de l'acide toluène-*p*-sulfonique, **20**, 465.
- MEYER (F.). Voy. K. AUWERS.
- MEYER (H.). Sur la cantharidine, **20**, 57.
- Voy. J. HERZIG.
- MEYER (J.). Transformation des amines en phénols, **20**, 88.
- MEYER (R.). Fluorescence et constitution chimique, **20**, 497.
- MEYER (R.) et L. FRIEDLAND. Recherches dans le groupe des phaléines, **20**, 817.
- MEYER (V.). Voy. K. FRENZEL et S. FRITZ.
- Voy. R. HUTZLER.
- MEYERHOFFER (W.). Quelques applications des lois de l'équilibre chimique à des combinaisons complexes inorganiques, **20**, 2. — Sur les solutions à concentration invariable, **20**, 2.
- MICHAEL (A.) et J. E. BUCKER. Action de l'anhydride acétique sur l'acide phénylpropionique, **20**, 341.
- MICHAEL (A.). F. LUEHN et H. H. HIGBEE. Sur la formation des dérivés de l'iminodiazol-1,2, à partir des azoïmides aromatiques et des éthers des acides acétylencarboniques, **20**, 724.
- MICHAELIS (A.). Sur quelques dérivés organométalliques, **20**, 223. — Sur quelques phénylhydrazines substituées dissymétriques et sur leurs dérivés, **20**, 231. — Sur quelques Az-phosphines et sur quelques dérivés de l'Az-phosphonium, **20**, 613.
- MICHAELIS (A.) et R. KAERNE. Action des iodures alcooliques sur les O-phosphines ou soi-disant éthers phosphoreux, **20**, 615.
- MICHAELIS (A.) et W. KERKHOF. Sur l'acide salol-O-phosphinique, **20**, 926.
- MICHAELIS (A.) et A. KUNCKELL. Sur les dérivés organiques du sélénium, **20**, 223.
- MICHAELIS (A.) et K. PETOW. Action de la phénylhydroxylamine et de la tolylhydroxylamine sur les thionylamines aromatiques, **20**, 561.
- MICHAUT (A.). Action de la benzaldehyde sur le phénol, **20**, 890.
- MICHELSON (A.). Spectroscope sans prismes ni réseaux, **20**, 588.
- MIHALY (R.). Élévation du point de congélation en solution benzenique, **20**, 3.
- MILLER (F. W.). Voy. C. BASKERVILLE.

- MILLER (W. L.). Tension de vapeur, points de fusion et d'ébullition des mélanges ternaires, **20**, 66.
- MINOZZI. Voy. G. CARBARA.
- MINUNNI (G.). Isomérisation des produits d'oxydation des hydrazones, **20**, 99. — Sur quelques dérivés de l' α -benzylphénylhydrazine, **20**, 101. — Constitution de la déhydrobenzal-phénylhydrazone et sa transformation en dibenzaldiphénylhydrotétrazone, **20**, 102. — Action de l'hydroxylamine sur les cétones du type $R-CH=CH-CO-CH=CH-R$, **20**, 125. — Action de chlorures d'acides sur les hydrotétrazones, **20**, 157.
- MIOLATI (A.). Préparation du dicarbonate de carbonate de cobaltotétramine, **20**, 426.
- MIOLATI (A.) et U. ALVISI. Electrolyse de quelques fluosels et fluoxy-sels, **20**, 424.
- MOEN (A.). Sur l'acide polyméthacrylique, **20**, 77.
- MOALE (P. R.). Sur l'acide *p*-méthoxy-*o*-sulfobenzoïque et sur quelques-uns de ses dérivés, **20**, 551. — Sur la décomposition de l'acide *p*-diazoo-*o*-toluènesulfonique par l'alcool méthylique absolu en présence de certaines substances, **20**, 563.
- MOERLAU (R.). Nouvelle réaction des *p*-quinones et des combinaisons *p*-quinoidiques, **20**, 933.
- MOERLAU (R.) et L. KARL. Produits de la réaction du méthanal sur l'acide gallique, **20**, 397. — Sur l'acide méthanaltrioxyfluoronedicarbonique, **20**, 398.
- MOERNER (C. Th.). Sur la quantité d'acide sulfurique contenu dans la cendre d'os, **20**, 603. — La substance organique fondamentale des écailles de poisson considérée au point de vue chimique, **20**, 630.
- MOERNER (K. A.). Sur la détermination simultanée du carbone et de l'azote par combustion dans le vide, **20**, 495.
- MOHR (E.). Action du diacétonitrile sur les aldéhydes, **20**, 13.
- MOISSAN (H.). Sur les conditions de formation des carbures alcalins, des carbures alcalino-terreux et du carbure de magnésium, **19**, 865. — Nouvelle méthode de préparation des carbures par l'action du carbure de calcium sur les oxydes, **19**, 870. — Recherches sur la préparation et les propriétés du calcium pur et cristallisé, **19**, 947.
- MOIRESSIEU (J.). Combinaisons de la phénylhydrazine avec les iodures métalliques, **19**, 38. — Nouvelles combinaisons de la phénylhydrazine avec les sels minéraux, **19**, 863.
- MOKIEVSKI (V. A.). Sur l'isoprène, **20**, 643. — Action de l'acide bromhydrique sur les alcools polyatomiques, **20**, 741. — Action de la poudre de zinc sur les solutions alcooliques des monobromhydrides des glycols, **20**, 903.
- MOLINIÉ (M.). Voy. F. MARROUTIN.
- MOMBERGER (E.). Voy. AD. CLAUS.
- MONACO (D. Lo) et G. ODDO. Action physiologique de la dicamphanazine, de la dicamphanhexanazine et de l'amine camphorique, **20**, 190.
- MOND (L.), W. RAMSAY et J. SHIELDS. Occlusion de l'hydrogène et de l'oxygène par le palladium, **20**, 427.
- MONNET (P.) et L. BENDA. Action de l'acide carbonique sur les nitrophénates, **19**, 688.
- MONSACCHI (V.). Voy. H. SCHIFF.
- MONTMARTINI (Cl.). Les acides γ -cétoniques, **20**, 10. — Action du chlore sur l'acide isovalérique, **20**, 247. — Sur le dosage de l'acide borique, **20**, 902.
- MONTMARTINI (Cl.) et D. TRASCATTI. Dosage de la morphine dans l'opium, **20**, 639.
- MOORE (C.). Dosage de la potasse, **20**, 901.
- MOORE (C.) et ROW. Comparaison des actions physiologiques et de la constitution chimique de la pipéridine, de la conicine et de la nicotine, **20**, 286.
- MOREAU. Voy. P. CAZENEUVE.
- MOREL (A.). Sur quelques éthers carboniques mixtes du galacol et des alcools de la série grasse, **19**, 890. — Voy. P. CAZENEUVE.
- MORESCHINI (R.). Analyse de quelques vins d'origine grecque, **20**, 269. — Analyses de savons, **20**, 270.
- MORGAN (G. Th.). Action du méthanal sur les amines de la série naphthalénique, **20**, 865.
- MORPURGO (G.). Sur la coloration artificielle du café, **20**, 413. — Sur l'emploi du carbonate de plomb dans l'analyse du sucre, **20**, 448.
- MORELL (H. S.) et J. M. CROFTS. Action du chlorure ferrique sur les éthers-sels des acides cétoniques, **20**, 701.
- MORRIS (J. F.) et H. FAY. Dosage iodométrique du tellure, **20**, 587.
- MORSE (H. N.) et H. B. ARBUCKLE. Poids atomique du zinc, **20**, 585.
- MORTON (D. A.). Voy. W. R. ORNDORFF et G. L. TERRASSE.

- MOUNEYRAT (A.).** Action du brome sur le tétrabromure d'acétylène en présence de AlBr^3 : préparation de l'hexabrométhane, **19**, 6, 177. — Action du chlore sur le chloroforme en présence de AlCl^3 et du brome sur le bromoforme en prés. de AlBr^3 , **19**, 179. — Action du brome sur le pentachloréthane en présence de AlCl^3 : préparation du dibromotétrachloréthane, **19**, 6, 180. — Action du chlorure d'aluminium sur le pentachloréthane : préparation du bichlorure de carbone, **19**, 6, 182. — Action de AlBr^3 sur le bromure d'éthylène, **19**, 6, 183. — Chlorurations dans la série de l'éthane, **19**, 258. — Action du chlorure d'aluminium sur le chloral anhydre, **19**, 162, 260. — Chloruration du sulfure de carbone en présence de AlCl^3 , **19**, 162, 262. — Chloruration de l'acétylène, **19**, 371, 448. — Action de AlCl^3 sur le tétrachlorure d'acétylène, **19**, 434, 499. — Action du brome sur le tétrachlorure d'acétylène en prés. de AlCl^3 , **19**, 434, 500. — Action du chlore sur le chlorure d'éthylène en prés. de AlCl^3 , **19**, 445. — Préparation du tétrachlorure d'acétylène, **19**, 542. — Action du chlore sur le tétrachlorure d'acétylène en prés. de AlCl^3 : préparation d'hexachloréthane, **19**, 454. — Action du brome sur le bromure d'éthyle en présence de AlBr^3 : préparation du bromure d'éthylène, **19**, 497. — Action de l'hexachloréthane sur le benzène en prés. de AlCl^3 , **19**, 554. — Action du pentachloréthane et du perchlorethène sur le benzène en prés. de AlCl^3 , **19**, 557. — Action du brome sur le bromure de propyle en prés. de AlBr^3 anhydre, **19**, 674, 803. — Action du brome sur le bromure de propylène en présence de AlBr^3 anhydre : préparation du tribromopropane, **19**, 674, 805. — Action du brome sur le 1.1.2-tribromopropane et sur la tribromhydrine en prés. de AlBr^3 : préparation du tétrabromopropane, **19**, 807.
- MOUNEYRAT (A.) et CH. POURET.** Action du brome sur le monochlorobenzène en prés. de AlCl^3 anhydre : préparation du parabromochlorobenzène, **19**, 738, 801.
- MORELO (J. R.).** Sur la couleur et la phosphorescence de sulfure de strontium, **19**, 32. — Obtention du sulfure de strontium au moyen du gaz sulfhydrique et de la strontiane ou du carbonate de strontium. Influence de la température, **19**, 94.
- Sur la durée du pouvoir phosphorescent du sulfure de strontium, **19**, 194. — Sur la décomposition de l'hyposulfite et du sulfite de strontium par la chaleur et la production du sulfure de strontium phosphorescent, **19**, 195. — Sur les propriétés du sulfure de strontium phosphorescent, **19**, 345. — Sur les mélanges phosphorescents formés par le sulfure de strontium, **19**, 936. — Sur la composition des sulfures de strontium phosphorescents, **19**, 1030.
- MOURRU (Ch.).** Quelques expériences intéressantes la synthèse de l'estragol et des essences allyliques, **19**, 39.
- Action du tétrabrométhane sur la pyrocatechine disodée, **19**, 436.
- Sur l'éthanepyrocatechine et ses dérivés, **19**, 507. — Hydrolyse de l'éthanedipyrocatechine, **19**, 739. — Quelques acétals de la pyrocatechine, **19**, 761.
- MOURLLOT (A.).** Propriétés et cristallisation du sulfure de baryum anhydre, **19**, 315. — Sur le sulfure de magnésium anhydre et cristallisé, **19**, 1027.
- MUGGAN (M.).** Sur la diméthylconicine, **20**, 180.
- MULDER (E.) et J. HERINGA.** Sur un peroxyazotate d'argent, **19**, 31.
- MÜLLER (Fr.).** Voy. W. KERP.
- MÜLLER (J. A.).** Formation synthétique du carbonyleferrocyanure de potassium, **19**, 938.
- MÜLLER (J. R.).** Action de l'éther oxalacétique sur la guanidine et les dérivés de l'urée, **20**, 461.
- MÜLLER (P. Th.).** Sur la vitesse des réactions limitées, **19**, 213, 337. — Observations sur la communication de M. Vèzes relative à une cause d'erreur dans les expériences de Stas, **19**, 585. — Formule moléculaire du dinitrostilbenedisulfonate de sodium, **19**, 710.
- Voy. A. HALLER.
- MÜLLER (W.).** Voy. R. WILLSTAETTER.
- MUNBY (A. B.).** Brûleur Bunsen à l'acétylène, **20**, 65.
- MÜNZESHEIMER (M.).** Voy. W. WISLICENUS.
- Voy. W. WISLICENUS et K. GOLDSTEIN.
- MURRILL (P.).** Voy. J. KASTLE et J. C. FRAZER.
- MUTHMANN (W.).** Formation de l'acidométhanedisulfonique dans l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'acétylène, **20**, 802.
- MUTHMANN (W.) et E. SCHROEDER.** Séparation du tellure et de l'antimoine, **20**, 122.

MUTTELET (F.). Sur quelques amido-amidines, **19**, 27, 519. — Sur le dinitrophényldiacétylméthane, **19**, 74. — Action du chlorure de *m*-nitrobenzoyle sur les orthodiamines monosubstituées, **19**, 518.

N

NAGORNOF (R.). Action de quelques amines sur les bromonitrobenzènes isomères, **20**, 517.

NAPHTALI (M.). Voy. P. JANNASCH.

NARDIN (L.). Voy. EM. BOURQUELOT.

NASINI (R.). Quelques lois relatives au volume moléculaire des liquides, **20**, 114, 212, 377. — Sur la réfraction des carbonyles métalliques, **20**, 577.

NASINI (R.). F. ANDERLINI et R. SALVADORI. Sur les gaz des thermes d'Abano, des suffioni de Toscane et des Apennins toscans, **20**, 574.

NAUMANN (A.). Sur la régularité des points d'ébullition des isomères aliphatiques, **20**, 643.

NAWRATZKI (E.). Etude du liquide cérébro-spinal, **20**, 629.

NEF (J. U.). Sur le carbone bivalent. Chimie du méthylène, **20**, 3.9.

NEGRI (G. de) et G. FABRIS. L'huile de mocaya du Paragay, **20**, 265.

NENCKI (M.). Voy. M. BIALOBRZESKI.

NERNST (W.). Décomposition électrolytique des solutions aqueuses, **20**, 2.

NEUBAUER (C.). Transposition moléculaire des éthers de quelques isoaldoximes, **20**, 228.

NEUMEISTER (R.). Sur la zymase, **20**, 270.

NEWELL (L. C.). Sur la *p*-benzoyldi-phénylsulfone et sur les composés qui s'y rattachent, **20**, 549.

NICCHIOTTI (G.). Voy. N. TARUGI.

NICLOUX (M.). Dosage chimique de l'oxyde de carbone contenu dans l'air, même à l'état de traces, **19**, 941.

— Voy. A. DESGREZ.

NICOL (W. W. J.). Sursaturation; sa dépendance de la forme cristalline, **20**, 305.

NIEMENTOWSKI (St. de). Action des éthers sur les amines aromatiques, **20**, 257. — Nouvelles méthodes de préparation des combinaisons anhydres, **20**, 258. — Sur les combinaisons azimidiques de benzimidazols, **20**, 405.

NIETZKI (R.) et R. BERNARD. Sur le cédriret, **20**, 710.

NIETZKI (R.) et A. RAILLARD. Sur les composés azammoniums, **20**, 721.

NIVIÈRE (G.). Voy. P. CARLES.

NËLTING (E.). Formation nouvelle de matières colorantes de la série du vert malachite, **20**, 93.

NËLTING (E.) et E. FOURNEAUX. Sur les produits de réduction des nitrodiméthylanilines, **20**, 155.

NËLTING (E.) et A. MEYER. Sur quelques oxycétones aromatiques, **20**, 81.

NËLTING (E.) et F. WEGELIN. Sur quelques triazines dérivées de la chrysoidine et de l'*o*-amidoazotoluène, **20**, 105.

NOLD (A.). Voy. H. DE PECHMANN.

NOLF (P.). Sur la recherche de l'acide carbonique, **20**, 624.

NORRIS (J. F.). Action des halogènes sur les amines grasses et préparation des perbromures et périures correspondants, **20**, 281. — Quelques sels doubles renfermant du sélénium, **20**, 738.

NORRIS (R. S.). Voy. F. G. BENEDICT.

NORTON (Th. H.). Sur les dérivés de l'acide benzènesulfonique, **20**, 220.

NORTON (Th. H.) et D. M. ROTH. Sur l'existence de l'acide orthosilicique, **20**, 423.

NOYES (A. A.). Synthèse de l'éther diéthylique du glycol hexaméthylénique et d'autres éthers dérivés du glycol triméthylénique, **20**, 190.

NOYES (A. A.) et W. B. WHITNEY. Sur la vitesse de dissolution, **20**, 419.

O

ONDO (G.). Recherches sur la menthone, **20**, 47. — Sur quelques substances du groupe du camphre, **20**, 49.

— Voy. D. LO MONACO.

OECHSNER DE CONINCK (W.). Sur une oxyptomaine, **19**, 319. — Sur deux modes de décomposition de quelques éthers thiocyaniques, **19**, 366. — Oxydation de quelques composés amidés et thioamidés, **19**, 368. — Action des oxydants sur quelques corps azotés, **19**, 480. — Nouveaux documents relatifs au rachitisme, **19**, 863. — Sur l'élimination des chlorures chez les rachitiques, **19**, 1037.

OETTINGER (G.). Voy. C. ISTRATI.

OHLY (J.). Détermination du phosphore, **20**, 431.

- OMÉLIANSKI (V.). Sur un ferment de la cellulose, 19, 203. — Sur la fermentation cellulosique, 19, 204.
- ONLOF (N.). Absence de mélezitose dans la manne de l'alhagi camelorum, 20, 416.
- OSNDORFF (W. R.) et H. G. CARRELL. Détermination des poids moléculaires par les mesures de tensions de vapeurs, 20, 360.
- OSNDORFF (W. R.), G. L. TERRASSE et D. A. MORTON. Sur l'anéthol et ses isomères, 20, 223.
- OSBORNE (Th. B.). Sur la nature chimique de l'amylase, 20, 635.
- OSBORNE (Th. B.) et G. F. CAMPBELL. Sur les matières protéiques du pois, 20, 792; — de la lentille, 20, 793; — de la fève, 20, 793; — de la vesce, 20, 793; — Matières protéiques du pois, de la lentille, de la fève et de la vesce, 20, 793. — Sur les matières protéiques de la glycine hispida, 20, 794.
- OSBORNE (W.). Voy. J. THIELE.
- OSMOND (F.). Sur la microstructure des alliages de fer et de nickel, 19, 823.
- OSTROGOVICH (A.). Sur la méthylidioxitriazine, 20, 103, 408.

P

- PAGES (J.). Voy. H. IMBERT.
- PANORMOV (A.). Quelques propriétés d'une des albumines des œufs de pigeon, 20, 111. — Sur les albumines du blanc d'œuf, 20, 791. — Sur la globuline du blanc d'œuf, 20, 791.
- PANTING (L. C.). Voy. J. WADE.
- PANZER (Th.). Sur le déboulement de la caséine par l'acide chlorhydrique, 20, 631.
- PARTHEIL (A.) et E. AMORT. Action de l'hydrogène arsénicé sur le bichlorure de mercure, 20, 498. — Sur les dérivés de l'hexalcoldiarsonium, 20, 542.
- PARTHEIL (A.) et Th. SCHUMACHER. Action des bases primaires, secondaires et tertiaires sur le bromure d' α -xylène, 20, 518.
- PASQUALINI (A.). Sur la présence du perchlorate de sodium dans le salpêtre, 20, 129.
- PASQUALINI (G.). Relations entre les propriétés anti-septiques de la fumée de bois et sa teneur en aldéhydes grasses, 20, 272.
- PASSENI (N.). Sur le pouvoir absorbant des litières pour le carbonate d'ammoniaque, 20, 271.
- PATTERSON (Th. S.). Voy. P. FRANKLAND.
- PAULY (H.). Action du brome sur la triacétonamine, 20, 523.
- PAULY (H.) et C. HARRIS. Etude des pipéridines γ -halogénées, 20, 557.
- PATWELLS (J. J.). Dérivés du 1-nitropropane, 19, 412. — Recherches sur les alcools nitrés et sur quelques dérivés du nitropropane primaire, 19, 862.
- PAWLEWSKI (Br.). Sur les corps fluorescents, 20, 360. — Nouvelle méthode pour l'acétylation des dérivés amides, 20, 516. — Sur la théorie des solutions, 20, 529. — Sur l'allofluorescéine, 20, 716. — Sur la fluorescence de l'acide anthranilique, 20, 816.
- PÉCHARD (P.). Recherche du manganèse dans les minéraux, les végétaux et les animaux, 20, 1037.
- PECHMANN (H. de). Sur la glyoxalazone provenant du méthanal, 20, 6. — Action du diazométhane sur le nitrosobenzène, 20, 95, 251. — Sur la vinylidèneanilide, 20, 222. — Etherification des phénols et des acides benzenecarboniques, 20, 513. — Diacétyle préparé au moyen de l'éthanal, 20, 847.
- PECHMANN (H. de) et A. NOLD. Action du diazométhane sur les produits de substitution du nitrosobenzène, 20, 509.
- PECHMANN (H. de) et W. SCHMITZ. Action du diazométhane sur les bases nitrosées aromatiques, 20, 351. — Action de l'anhydride acétique sur les anilides des acides bibasiques, 20, 385.
- PECHMANN (H. de) et E. SEEL. Action du diazométhane et de l'iode de méthyle en présence de potasse sur le nitrosophénol, 20, 351.
- PECHMANN (H. de) et L. WOLMAN. Préparation de l'éther hydroquinonététracarbonique à partir de l'acétonedicarbonate d'éthyle, 20, 222. — Nouveau mode de formation de l'éther orcinétricarbonique au moyen de l'acide acétonedicarbonique, 20, 863.
- PÉCOUL (A.). Voy. F. MABOUTIN.
- PÉLABON (H.). Action de l'hydrogène sur le sulfure d'argent et réaction inverse de H^2S sur l'argent, 19, 1026.
- PERAIONER (A.). Action du chlorure de sulfuryle sur les phénols et leurs éthers, 20, 705.

- PERKIN (A. G.) Principes colorants jaunes contenus dans diverses matières tannantes, **20**, 62. — Dérivés azobenzéniques de la phloroglucine, **20**, 152. — Matières colorantes jaunes extraites des rhus rhodantha, berberis aetnensis et rumex obtusifolius, **20**, 182. — Dérivés azobenzéniques de quelques matières colorantes jaunes naturelles : apigénine, chrysine, morin, euxanthone et gentisine, **20**, 873.
- PERKIN (A. G.) et H. W. MARTIN. Dérivés de la cotoïne et de la phlorétine, **20**, 180.
- PERKIN (A. G.) et J. A. PILORIM. Matières colorantes de l'asbarg du delphinium zaili, **20**, 620.
- PERKIN (A. G.) et P. J. WOOD. Principes colorants jaunes contenus dans diverses matières tannantes, **20**, 830.
- PERKIN (W. H.). Voy. W. H. BENTLEY. — Voy. A. W. CROSSLEY. — Voy. E. HAWORTH.
- PERKIN (W. H.) et J. F. THORPE. Synthèse de l'acide camphoronique inactif, **20**, 139.
- PERMANN (E. P.). Vitesse de dégagement de l'ammoniaque de sa solution, **20**, 692.
- PESCI (L.). Combinaisons du mercure avec les bases organiques, **20**, 89, 349.
- PETKOW (N.). Voy. R. FITTIG.
- PETOW (K.). Voy. A. MICHAELIS.
- PETRENKO-KRITSCHENKO (P.). Sur les dérivés de la tétrahydropyrone, **20**, 670.
- PETRENKO-KRITSCHENKO (P.) et D. PLOTNIKOFF. Sur une transformation des dérivés tétrahydropyroniques, **20**, 259.
- PFITZINGER (W.). Transformation de l'acide isatique en dérivés cinchoniques, **20**, 483.
- PFOB (A.). Produits de nitrosation des monoéthers de la pyrocatechine, **20**, 30.
- PHELPS (I. K.). Combustion des substances organiques par la voie humide, **20**, 270, 638.
- PHILIP (J. C.). Constantes diélectriques de mélanges liquides, principalement des solutions étendues, **20**, 3.
- PICCINI (A.). Sur la tétraméthyl-dihydroquinoléine et ses dérivés, **20**, 729.
- PICCOLI (R.). Voy. A. PUTTI.
- PICK (E. P.). Recherches sur les matières protéiques ; nouveau procédé de séparation des albumoses et des peptones, **20**, 632.
- PICKARD (R. H.). Voy. J. THIELE.
- PICKERING (J. W.). Nouvelles substances colloïdales analogues aux albuminoïdes, dérivées d'une nucléo-albumine, **19**, 96.
- PICKERING (Sp.). Voy. H. T. BROWN.
- PICTET (A.) et P. CRÉPIEU. Hydrogénation de la nicotyrine, **20**, 882.
- PILGRIM (J. A.). Voy. A. G. PERKIN.
- PILLET (L.). Voy. E. CHARABOT.
- PILOTY (O.). Nouvelle synthèse totale de la glycérine et de la dioxyacétone, **20**, 198. — Dérivés nitrosés aliphatiques, **20**, 313, 441. — Sur les dérivés nitrosés de la série grasse (nitriles nitroso-isobutyrique et nitro-isobutyrique), **20**, 805.
- PILOTY (O.) et O. RUFF. Dérivés nitrosés aliphatiques, **20**, 313. — Sur un nitrosobexane, **20**, 434.
- PILOTY (O.) et A. STOCK. Séparation de l'arsenic et de l'antimoine, **20**, 68. — Sur la monobromomacroléine et sur l'aldéhyde tribromopropionique, **20**, 650.
- PINCUSOHN (L.). Sur les combinaisons métalliques et l'électrolyse de la pyridine, **20**, 175.
- PINKUS (G.). Action de la benzhydrazide sur le glucose, **20**, 387. — Voy. G. HOPKINS.
- PINNER (A.). Action de l'hydrazine sur les éthers imidés, **20**, 146, 148. — Combinaisons du chloral avec le méthanal, **20**, 909.
- PINNOW (J.). Réduction de la *m*-nitrodiméthyl-*p*-toluidine, **20**, 255.
- PINNOW (J.) et E. KOCH. Sur les dérivés de la *p*-amidodiméthylaniline, **20**, 155. — Sur l'amidoazimido-benzène, **20**, 159.
- PINNOW (J.) et M. WEGNER. Sur les dérivés de la tétraméthyl-*m*-phénylènediamine, **20**, 256.
- PIONCHON (J.). Sur les volumes moléculaires à 0° de divers hydrates de carbone cristallisés, **19**, 30.
- PISSARJEWSKY (L.). Electrolyse des acides β -méthylglycidique et β -méthylglycérique, **20**, 76. — Recherches thermochimiques sur quelques acides organiques, **20**, 76. — Voy. P. MELIKOFF.
- PUTTI (A.). Constitution et propriétés de l'*o*-bromo-*p*-éthoxyphénylsuccinimine, **20**, 32. — Sur la méthylasparagine, **20**, 916.
- PUTTI (A.) et R. PICCOLI. Action de l'éther diéthylalcalique sur le *p*-amidophénol et ses éthers, **20**, 399. — Action de l'anhydride phthalique sur la méta- et la para-oxydiphénylamine, **20**, 716, 911. — Action de l'éther oxalique sur les *p*-aminophénols, **20**, 831.
- PLANCHER (G.). Sur la méthylation des indols, **20**, 876.

- PLASCH (E.). Nouvelle synthèse de la phloroglucine, **20**, 758.
- PLOTNIKOFF (D.). Voy. P. PETRENKO-KRITSCHENKO.
- POLECK (Th.). Sur la question du rhodinol, **20**, 356, 489.
- POLLACCI (E.). Sur la recherche analytique du bismuth et de la quinine, **20**, 903.
- POLLAK (J.). Sur les éthers de la phloroglucine; une synthèse de l'hydrocotoïne, **20**, 756.
- Voy. H. WEIDEL.
- POMERANZ (C.). Sur la pinacoline, **20**, 752.
- PONSOT (A.). Mesures osmotiques, **19**, 9. — Observations sur un mémoire de M. Reychler relatif aux théories sur la nature des solutions, **19**, 163.
- PONZIO (G.). Sur l'oxydation des hydrazoximes, **20**, 727, 880.
- Voy. M. Fileti.
- POPE (F. G.). Voy. J. T. HEWITT.
- POPPER (M.). Sur l'orosénone et la peucedanane, **20**, 787.
- POSNER (Th.). Condensation du nitrométhane avec les aldéhydes aromatiques substituées, **20**, 512.
- POSPEKHOF (A.). Action du zinc sur le mélange d'aldéhyde isobutyrique et d' α -bromopropionate d'éthyle, **20**, 130.
- POSPISCHILL (K. Th.). Sur les deux acides pentaméthylènedicarboxiques-1.3 stéréo-isomériques, **20**, 912.
- POSSETTO (G.). Détermination de la dextrose dans le chocolat, **20**, 447.
- Séparation qualitative des bases du 4^e groupe (sulfure d'ammonium), **20**, 500.
- POTAIN et R. DROCIN. Sur l'emploi du chlorure de palladium pour la recherche, dans l'air, de très petites quantités d'oxyde de carbone et sur la transformation de ce gaz à la température ordinaire, en acide carbonique, **19**, 416.
- POTT (R.). Voy. K. WEBER et B. TOLLENS.
- POTTEVIN (H.). Saccharification de l'amidon par l'amylase du malt, **19**, 734.
- POUGET. Sur les sulfantimonites d'argent, **19**, 32. — Sur les sulfantimonites alcalins, **19**, 670. — Sur les sulfantimonites des métaux alcalino-terreux, **19**, 936.
- POURRET (Ch.). Voy. A. MOUNEYRAT.
- PREDARI (E.). Voy. AD. CLAU.
- PRESCOTT (A. B.). Sur les iodobismuthates des bases ammoniacales et des bases végétales, **20**, 477.
- Voy. H. N. GORDIN.

- PROCHAZKA (J.). Oxydation du naphthalène au moyen du permanganate, **20**, 249.
- PRUSCHER (Fr.). Relations qui existent entre la rapidité de croissance du nouveau-né des mammifères et la composition du lait, **20**, 934.
- PSCHORR (R.). Nouvelle synthèse des aminoquinoléines, **20**, 777.
- PURDIE (Th.) et G. D. LANDER. Action des iodures alcooliques sur le malate et le lactate d'argent, **20**, 701.
- PURGOTTI (A.) et L. G. AVELLI. Analyse de l'eau minérale des thermes de Saint-Agnès à Bagno di Romagna, **20**, 904.

R

- RABAUT (Ch.). Action du chlorure cuivreux sur les nitriles, **19**, 675, 785.
- RABE (P.). Synthèse du phénanthrope et de ses dérivés hydrogènes au moyen de l'acide α -naphthoïque, **20**, 808.
- RADCLIFFE (L.). Voy. L. MARCHELEWSKI.
- RAILEIGH (Lord). Densité de quelques gaz, **20**, 418.
- RAILLARD (A.). Voy. R. NIETZKI.
- RAMSAY (W.). Discours d'ouverture de la section de chimie de l'Association britannique, **20**, 65.
- Voy. L. MOND et J. SHIELDS.
- RAMSAY (W.) et M. W. TRAVERS. Sur un nouvel élément constituant de l'air atmosphérique, **19**, 933. — Nouveaux gaz de l'air atmosphérique, **19**, 934. — Sur la réfraction de quelques gaz, **20**, 418. — La fergusonite, minéral endothermique, **20**, 428. — Sur la réfraction de l'air, de l'oxygène, de l'azote, de l'argon, de l'hydrogène et de l'hélium, **20**, 577.
- RANDALL (W. W.). Perméabilité du platine chaud pour les gaz, **20**, 68.
- RANSOM (J. H.). Sur la réduction du carbonate d'éthyl- α -nitrophényle et sur l'oxyphényluréthane, **20**, 612.
- RAP (E.). Sur l' α -acétylcoumarine, **20**, 400.
- RAPP (R.). Voy. E. BUCHNER.
- RECOURA (A.). Action des sulfites alcalins sur les sels chromiques, **19**, 168.
- REFORMATSKY (S.). Action du zinc sur le mélange de monochloracétate d'éthyle et de formiate d'éthyle. Synthèse de l'acide trimesique, **20**, 931.

- REIK (R.). Sur le glycol provenant de la condensation de l'aldéhyde isobutylique et de la benzaldéhyde; action de l'acide sulfurique sur ce glycol, **20**, 746.
- REISCH (ERN.). Décomposition des dibromosuccinates neutres par l'eau, **20**, 314.
- REISSERT (A.). Action de l'aniline sur l'acide dioxytartrique, **20**, 386. — Action de l'éther oxalique et de l'éthylate de sodium sur l'éther nitrocrésolméthylique, **20**, 511.
- REISSERT (A.) et J. SCHERK. Action de l'éther oxalique et de l'éthylate de sodium sur les nitrotoluenes substitués, **20**, 509.
- REITZENSTEIN (FR.). Combinaisons métalliques et électrolyse de la pyridine, **20**, 176.
- REVERDIN (FR.) et K. KACER. Sur la migration de l'atome d'iode dans la nitration des dérivés aromatiques, **19**, 140.
- REYCHLER (A.). Pression osmotique et cryoscopie, **19**, 102. — Sur les dérivés sulfonés du camphre, **19**, 120.
— Voy. R. GOLDSCHMIDT.
- REYNOLDS (W. E.). Sur quelques carbonates doubles, **20**, 534.
- RHODE (A.). Voy. TH. ZINCKE.
- RIBAN (J.). Appareils pour l'analyse électrolytique, **19**, 738.
- RICE (C. E.). Sels manganiques doubles, **20**, 535.
- RICHARD (C.). Formation de l'oxalonnate de plomb normal, **19**, 213. — Action de l'acide sulfurique sur le benzylcamphre, **19**, 741.
- RICHARDS (TH. W.). Relation entre la saveur des acides et leur degré de dissociation, **20**, 307. — Sur un système pratique de générateur à gaz, **20**, 495.
- RICHARDSON (G. M.) et M. ADAMS. Sur le poids moléculaire de la lactimide, **20**, 317.
- RICHT (CH.). Voy. A. CHASSEVANT.
- RIEBSAUM (W.). Sur le bromomaleate de sodium acide, **20**, 316.
- RIEGLER (E.). Dosage volumétrique de l'acide azoteux et autres corps oxydables par l'eau oxygénée, **20**, 309. — Nouvelle méthode de titrage pour la détermination des sucres qui réduisent la liqueur de Fehling, **20**, 493. — Nouveau procédé de détermination gazométrique pour l'acide nitreux et les substances oxydables par l'eau oxygénée, **20**, 587.
- RJAN (J. J. L. van). Appareil à mélanges, **20**, 495.
- RIMBACH (E.). Solubilité et décomposition des sels doubles dans l'eau, **20**, 641.
- RIMINI (E.). Emploi de la réaction de Simon pour la recherche de la phénylhydrazine, **20**, 875. — Recherche du méthanal dans les substances alimentaires, **20**, 896.
- RINT (O.). Éthérification de l'acide $\alpha\beta$ -pyridinetricarbonique, **20**, 36.
- RIS (C.) et C. SIMON. Sur l'acide p-dinitrodibenzylidisulfonique, **20**, 79, 391.
- RITTEN (H. de). Réplique à M. Folin, **20**, 688.
- RIVALS (P.). Voy. H. BAUBIGNY.
- RIZZO (N.). Constitution des acides phénylthiohydantoïques, **20**, 932.
- ROCA (E.). Sur certains échanges moléculaires entre sels solubles pouvant donner d'autres sels solubles à l'état de pureté. Conditions nécessaires; applications, **19**, 132.
- ROCQUES (X.). Dosage volumétrique de l'éthanal, **19**, 916.
- RODEWALD (H.). Thermodynamique de l'imbibition; application à l'amidon; détermination de son poids moléculaire, **20**, 4.
- RODGER (J. W.) et J. S. ST. BRAME. Pouvoir rotatoire des tartrates de méthyle et d'éthyle, **20**, 698.
- ROEDER (G.). Voy. C. HARRIES.
- ROHMANN (F.). Produits formés dans l'action de la trypsine sur la caséine, **20**, 364.
- ROEHRER (H.). Produits de condensation du furfural et de la furfuracroléine, **20**, 389.
- ROESSLER (O.). Sur les combinaisons du platine et du tellure, **20**, 309.
- ROGOFF (M.). Produits de condensation du pipéronal, de la vanilline et de l'aldéhyde protocatéchique, **20**, 345.
- ROLLA (FR.). Sur le benzocaféate de sodium, **20**, 544.
- ROSENHEIM (A.). Sur les sulfomolybdates, **20**, 118.
- ROSENHEIM (A.) et O. LIEBKNECHT. Sur les alcoylsulfites, **20**, 564.
- ROSENHEIM (A.) et P. WOGEL. Sur la valence du glucinium, **20**, 308.
- ROSENHEIM (O.). Voy. F. W. TUNNICLIFFE.
- ROSENHEIM (O.) et PH. SCHUDROWITZ. Combinaisons de la pipéridine avec les phénols, **20**, 296.
- ROSIN. Matières colorantes rouges de l'urine, **20**, 63.
- ROSSI (U.). Voy. G. CARRARA.
- ROTH (D. M.). Voy. R. H. NORTON.
- ROW. Voy. C. MOORE.
- RUEBEL (R.). Voy. J. BREDT.
- RUFF (O.). Voy. O. PILOTY.

RUGGERI (R.). La dulcine [*p*-phénétol-carbamide] et sa détermination, **20**, 152.

— Voy. M. TORTELLI.

— Voy. A. VOLGI.

RUHEMANN (S.). Action du chloroforme et de la potasse alcoolique sur la phénylhydrazine, **20**, 233. — Formation de l'*az'*-dioxypyridine, **20**, 729.

RUHEMANN (S.) et K. C. BROWNING. Formation du dioxydinicotianate d'éthyle en partant du cyanacétate d'éthyle, **20**, 527.

RUPE (H.). Quelques dérivés du galacol, **20**, 80.

RUSSEL (W. P.). Action exercée par différents corps sur les plaques photographiques, **20**, 536.

RUST (E.). Quelques dérivés organiques du tellure, **20**, 224.

RYAN (H.). Sur quelques amidocétones, **20**, 937.

S

SABANEJEFF (A.). Sur la non-existence de l'acide tungstique colloïdal, **20**, 119.

SABRATANI (L.). Recherches sur le chlorure et le sulfate cupro-ammoniques, **20**, 836.

SACHS (Fr.). Bromuration des alcoyl-phthalimides, **20**, 769.

SAINT-MARTIN (L. de). Sur le dosage de petites quantités d'oxyde de carbone dans l'air et dans le sang normal, **19**, 544.

SALKIND (J.). Sur la trichloréthylidèneacétone, **20**, 846.

SALOMON (A.). Dérivés de l'éther β -naphthénylimidique, **20**, 149.

SALOMON (C.). Voy. M. KRÜGER.

SALVADORI (R.). Voy. R. NASINI et F. ANDERLINI.

SALZER (Th.). Les sels norhémipiniques et la théorie de l'eau de cristallisation de Salzer, **20**, 82. — Sur la théorie de l'eau de cristallisation de Salzer et sur le sel de calcium de l'acide mésitylénique, **20**, 468.

SAMTLEREN (A.). Sur quelques perhaloïdes, **20**, 598.

SAMUEL (E.). Voy. O. MANASSE.

SAND (H.). Voy. E. BAMBERGER et H. BÜSDORF.

SANDEL (K.). Voy. ERN. BECKMANN.

SANDELIN (S.). Sur l'acide furfurane-succinique, **20**, 660.

SANTENSON (H.). Action de l'antipyrine sur le chlorhydrate de quinine, **20**, 287.

SAUER (A.). Voy. A. HANTZSCH.

SAUER (H. E.). Voy. H. B. HILL.

SAYTZEFF (A.). Voy. A. STCHERRAKOFF.

SAYTZEFF (M.) JUN. Sur l'éthyl-3-pentène-2, **20**, 837.

SCALA (A.). Sur la rancidité des huiles, **20**, 412.

SCHAAK (M. Fr.). Voy. R. FITTIG.

SCHADEE VAN DER DOES (H.). Suppression de l'aptitude à la coagulation de certaines matières albuminoïdes au moyen de l'argent métallique, **20**, 688.

SCHALLER (S.). Voy. AD. CLAUS.

SCHAPOSCHNIKOFF (W.). Sur les chromogènes azoniques, **20**, 406. — Structure du bleu de Nil et sa relation avec le bleu de Meldola, **20**, 874.

— Voy. F. KEHRMANN.

SCHARVIN (W.). Oximes de l'hexahydrobenzophénone et de l'hexahydropropicéphénone, **20**, 253.

SCHAUM (K.). Formation et transformations des isomères hyalotropes, **20**, 645. — Sur la tautomerie de l'éther acétylacétique, **20**, 911.

SCHAW (A.). Recherches sur les alcools nitrés. Sur les dérivés du nitro-1-méthyl-2-propane, **19**, 311.

SCHERK (J.). Voy. A. REISSERT.

SCHWEN (W.). Voy. F. KINCHELL.

SCHY (L. T.). Dérivés de l'acétylmalonique, **19**, 154.

SCHIDROWITZ (Ph.). Voy. O. ROSENHEIM.

SCHIFF (F.). Voy. J. HERZIG.

SCHIFF (H.). Sur les acides polyaspartiques, **20**, 10. — Sur le biuret et ses réactions, **20**, 335. — Sur les composés polyaspartiques, **20**, 435. — Sur la réaction du biuret, **20**, 435.

SCHIFF (H.) et M. BETTI. Condensation des isoxazolones avec les aldéhydes et les cétones, **20**, 103.

SCHIFF (H.) et V. MONSACCHI. Sur la dilution des solutions des sels ammoniacaux, **20**, 692.

SCHIFF (R.). Sur les formes tautomères de l'éther acétylacétique, **19**, 904. — Séparation des deux modifications tautomériques de l'éther acétylacétique, **20**, 317. — Sur la tautomerie de l'éther acétylacétique et des composés analogues, **20**, 537. — Sur les formes tautomériques des éthers α -cétoniques, **20**, 62. — Sur quelques cas de tautomerie, **20**, 655.

SCHIFF (R.) et L. GIGLI. Action de la benzylidénaniline sur les éthers des α -oxyacides non saturés, **20**, 575.

- SCHIERNINO (H.). Sur la précipitation des substances protéiques, **20**, 495. — Nouvelles contributions à la précipitation des substances protéiques, **20**, 495.
- SCHLOESING (Th.) fils. Dosage de l'acide azotique dans les eaux de la Seine, de l'Yonne et de la Marne pendant les grandes crues, **19**, 46. — Détermination de la densité des gaz sur de très petits volumes, **19**, 192, 314, 368. — Végétation avec et sans argon, **19**, 944. — Contribution à l'étude de la nitrification dans les sels, **19**, 944. — Etude sur l'acide phosphorique dissous par les eaux du sol, **19**, 1039.
- SCHMIDT (W.). Voy. L. KNORR.
- SCHMITZ (W.). Voy. H. de PECHMANN.
- SCHNEIDER (P.). Voy. W. LOSSEN.
- SCHNITZPAHN (K.). Voy. L. GATTERMANN.
- SCHOLL (R.) et M. BRENNERSEN. Action du cyanure de potassium sur la bromopirine, **20**, 589. — Sur un corps qui accompagne la bromopirine, **20**, 590.
- SCHOLL (R.) et R. ESCALES. Sur les chlorhydrates de mono- et de diméthylaniline, **20**, 255.
- SCHOLTZ (M.). Sur la diacétyllutidine, **20**, 106. — Action du bromure d'o-xylène sur les amines primaires, secondaires et tertiaires, **20**, 438. — Influence de la constitution sur la fermeture des chaînes, **20**, 597. — Action du bromure d'o-xylène sur les amines aromatiques primaires, **20**, 770. — Sur les bases dérivées de la xylylènediamine et sur un noyau à onze chaînons, **20**, 770. — Emploi du bromure d'o-xylène pour caractériser les bases, **20**, 772.
- SCHROEDER (E.). Voy. W. MUTHMANN.
- SCHROETER (G.). Action de l'acide sulfurique fumant sur l'acétylène, **20**, 838. — Sur l'acide formhydroxamique, **20**, 922.
- SCHROETTER (H.). Sur les albumoses, **20**, 790.
- SCHRYVER (S. B.). Synthèse d'un isomère de l'acide camphorique, **20**, 317. — Recherches sur l'acide camphorique, **20**, 889.
- SCHÜLE (R.). Voy. R. GNEHM.
- SCHULTEN (A. de). Production artificielle de la laurionite (oxychlorure de plomb hydraté) et de composés isomorphes avec celle-ci, **19**, 33. — Production artificielle, à la température ordinaire, de la phosgénite (chlorocarbonate de plomb) et de la phosgénite bromée, **19**, 34. — Production artificielle simultanée de la laurionite, de la phosgénite et de la cérosite, **19**, 34. — Sur la production des carbonates cristallisés de cadmium et de manganèse (diallogite artificielle), **19**, 34.
- SCHULZ (Fr. N.). La matière albuminoïde de l'hémoglobine, **20**, 686.
- SCHULZE (E.). Matière azotée extraite des germes du ricin, **20**, 111. — Sur la transformation des matières albuminoïdes dans la plante vivante, **20**, 622. — Sur les produits de dédoublement des matières protéiques des semences de conifères, **20**, 633. — Sur quelques éléments constituants du saint, **20**, 684.
- SCHULZE (K.) et E. WINTERSTEIN. Sur un produit de décomposition de l'arginine, **20**, 262.
- SCHUMACHER (Th.). Voy. A. PARTHELL.
- SCHUNCK (E.). Fermentation alcoolique sans cellules de levure, **20**, 636.
- SCHÜRENBERG (A.). Voy. E. KNEVE-NAGEL.
- SCHÜTZENBERGER (P.) et O. BOUDOUARD. Sur les terres yttriques contenues dans les sables monazités, **19**, 227, 236.
- SCHUYTEN (C.). Sur les salicylates doubles de métal et d'antipyrine, **19**, 128.
- SCHWANHAUESSER (A.). Voy. W. WISLICIENUS.
- SEEL (E.). Voy. H. de PECHMANN.
- SEIDEL (J.). Produits de substitution iodés de quelques alcools, aldéhydes et acides aromatiques, **20**, 859. — Ioduration d'alcools, d'aldéhydes et d'acides aromatiques, **20**, 860.
- SELL (W. J.) et Fr. W. DODSON. Sur l'acide citrazinique, **20**, 44. — Dérivés chlorés de la pyridine, **20**, 820, 821.
- SEMMER (Fr. W.). Voy. F. TIEMANN.
- SENKOWSKI (M.). Action des réducteurs sur l'acide cholique, **20**, 789.
- SESTINI (F.). Sur les produits azotés qui accompagnent l'acide humique dans la tourbe, **20**, 574.
- SEVERINI (O.). Voy. G. FABRIS.
- SEYEWETZ (A.). Voy. LUMIÈRE (frères).
- SHEENSTONE (W. A.) et W. F. EWANS. Action de l'effluve sur l'air, **20**, 532.
- SHERMAN (P. L.). Voy. P. C. FREER.
- SHIELDS (J.). Voy. L. MOND et W. RAMSAY.
- SHOREY (E. C.). Sur les lécithines du sucre de canne, **20**, 460. — Sur les composés amidés renfermés dans le sucre de canne, **20**, 460.
- SIDORENKO (K.). Action de l'oxyde azoteux sur l'isobutylène, **20**, 838.
- SIEGFRIED (M.). Sur la liqueur de Fehling, **20**, 356. — Sur l'acide arocanique, **20**, 682.

- SIEGFRIED (Th.). Sur le tribromométhylphénylcarbinol, **20**, 844.
- SIELAFF (H.). Alcoylisation des isonitramines des acides gras, **20**, 334.
- SIMCOFF (A.). Voy. O. HINSBERG.
- SIMON (C.). Voy. C. RIS.
- SIMON (L.). Un réactif coloré de l'éthanal, **10**, 52, 297. — Réaction colorée nouvelle de la phénylhydrazine, **10**, 211, 299. — Sur deux réactions colorées de l'acide pyruvique, **10**, 294.
- SIMONOVITCH (L.). Nouveau mode de formation du triméthylpropane, **20**, 647.
- SKINNER (S.). Constantes d'affinité des acides dioxymaléique, dioxysumarique, dioxytartrique et tartronique, **20**, 804.
- SKRAUP (Zd. H.). Sur l'isomérisation de la cinchonine par les acides, **20**, 40. — Sur la cinchotine, **20**, 679. — Sur l'acétylation en présence de l'acide sulfurique, **20**, 893.
- SLAWINSKI (K.). Sur les pinolglycols, **20**, 890.
- SMITH (Cl.). Voy. C. F. CROSS et E. J. BEVAN.
- SMITH (E. E.). Dosage de la graisse et de la caséine dans les excréments, **20**, 492.
- SMITH (E. F.). Action du protochlorure de soufre sur les minéraux, **20**, 900.
- Voy. V. LENHER.
- Voy. D. L. WALLACE.
- SMITH (T. E.). Voy. H. L. WHEELER et C. H. WARREN.
- SMYTHE (J. A.). Voy. O. WALLACH.
- SOCH (C. A.). Sur la cristallisation fractionnée des sels, **20**, 381. — Acide benzile-*o*-carboxylique, **20**, 709.
- SEDERBAUM (H. G.). L'acétylène comme réactif dans l'analyse quantitative, **20**, 246.
- SØRENSEN (S. P. L.). Emploi de l'oxalate neutre de sodium dans les analyses volumétriques, **20**, 455.
- SOHON (M. D.). Action de l'anhydride *o*-sulfobenzoylique sur la diméthylaniline et sur la diéthylaniline, **20**, 349. — Etude de quelques dérivés de l'acide *o*-sulfobenzoylique, **20**, 550.
- SOLDANI (A.). Sur les alcaloïdes du lupin blanc et les travaux de Schmidt et Davis, **20**, 43.
- SOLDANI (A.) et E. BERGE. Analyse de l'essence de citron falsifiée par l'essence de térébenthine, **20**, 896.
- SOLOMIN (P.). Sur l'acide cynurénique, **20**, 626.
- SOLOMINA (V.). Sur le nitrile azélaïque et la nonométhylènediamine, **20**, 142. — Application de la méthode de Hlinsberg pour séparer les amines primaires, secondaires et tertiaires, **20**, 154. — Action du chlorure de nitrosyle sur les amines de la série grasse, **20**, 915. — Action du chlorure de nitrosyle sur les diamines diprimaires, **20**, 916. — Action de l'eau régale sur les amines primaires de la série grasse, **20**, 916.
- SOMMER (E. A.). Voy. R. F. WEINLAND.
- SOMMERLAND (H.). Expériences de préparation des sulfantimonites et des sulfarsénites d'argent par voie sèche, **20**, 118.
- SONSTADT (E.). Décomposition du chlorure aurique en solutions étendues, **20**, 425.
- SOSTEGNI (H.). Sur la matière colorante des raisins rouges, **20**, 365.
- SOSTEGNI (L.). Sur les méthodes analytiques pour la détermination du cuivre, **20**, 432.
- SPENZER (J. G.). Sur la préparation d'un hydrate de carbone en partant de l'albumine de l'œuf, **20**, 688.
- SPEYERS (C. L.). Poids moléculaires de quelques composés du carbone en dissolution, **20**, 380.
- SPRANKLING (Ch. H. G.). Acide céto-lactonique et ses homologues, **20**, 123.
- STATIUS (Fr.). Voy. W. LOSSEN.
- STAUDENMAIR (L.). Préparation de l'acide graphitique, **20**, 740.
- STAUWE (L.). Voy. E. WEDEKIND.
- STAVENHAGEN (A.). Sur les phénomènes de fermentation, **20**, 183, 270.
- STCHERBAKOFF (A.) et A. SATZKEFF. Action de l'acide sulfurique sur l'acide claidique, **20**, 848.
- STEIN (M.). Voy. R. LIST.
- STEINLEN (R.). Sur quelques éthers des acides monochlor- et monobromacétique, **10**, 36.
- STEPHAN (K.). Transformation du linalol [licaréol] en terpinéol fusible à 35°, **20**, 945.
- STEDER (U. J.). Quelques déterminations de points d'ébullition, **20**, 66.
- STEVENSON (H. E.). Voy. J. T. HEWITT.
- STIEHL (W.). Documents relatifs à l'essence de lemon-grass, **10**, 959: **20**, 945.
- STILLMANN (T. E.). Action de l'acide azotique sur l'aluminium, **20**, 353.
- STOCK (A.). Voy. O. PILORY.
- STOCKWELL (B. M.). Voy. G. YOUNG.
- STURMER (R.). Synthèse de la coumarone et de ses dérivés au moyen des phénoxyacétates, **20**, 82. — Nouvelles synthèses de dérivés de la coumarone, **20**, 86.
- STURMER (R.) et M. FRANKE. Sur les dérivés de la morpholine, **20**, 605.

- STOKES (H. N.). Sur les chloroazotures de phosphore, **20**, 422.
- SOKLASA (J.). Fonction physiologique du fer dans l'organisme de la plante, **19**, 1034. — Etude du phosphore dans le lait de femme et le lait de vache, **20**, 628.
- STOLZ (F.). Constitution des dérivés acides de la 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone, **20**, 37.
- STORCH (K.). Sur les matières albuminoïdes du lait de vache, **20**, 60.
- STRASMANN (E.). Action de l'acide cyanacétique sur les aldéhydes isovalérique et propionique, **20**, 744.
- STSCHUKAREFF (A.). La thermodynamique de la réparation, **20**, 452.
- SUAIS (M.). Sur le vert malachite orthosulfoné, **19**, 25.
- SUDBOROUGH (J. J.) et L. L. LYON. Stéréochimie des composés carbonés non saturés. Etherification des acides acryliques substituées, **20**, 458.
- SUNDWICK (E.). Corps xanthiques obtenus en partant de l'acide urique, **20**, 626.
- SUTHERLAND (W.). La cause de la pression osmotique et de la simplicité des lois des solutions étendues, **20**, 115.
- SVAIN (R. E.). Voy. S. W. YOUNG.
- SYNIEWSKY (W.). Sur l'amidon soluble, **20**, 357.
- SZARVASY (E.). Sur le méthylcarbonate et le méthylsulfite de magnésium, **20**, 128.
- SZERELY (S.). Voy. L. LIEBERMANN.
- SZUMOWSKI (St. de). Sur la fixation des enzymes par la fibrine, **19**, 203.
- TAFEL (J.). Capacité réactionnelle des sels d'ammoniums organiques, **20**, 665, 769. — Voy. G. FENNER.
- TAMBACH (R.). Sur la chimie de l'iode dans le corps thyroïde, **20**, 798.
- TAMBON (J.) et F. WILDI. Sur les dérivés azotés de la benzalacétophénone, **20**, 404.
- TAMMAN (G.). Sur la vitesse de solidification, **20**, 451.
- TAMMANN. Voy. HELLMUTH et baron BUXHÆVDEN.
- TANRET (Ch.). Allocation résumant les travaux de A. Joly, **19**, 1. — Allocation prononcée en quittant la Présidence, **19**, 97.
- TAPIA (F. J.). Sur l'essence de caparapi, **19**, 547, 638.
- TARUGI (N.). Quelques combinaisons organiques sulfurées de l'arsenic, **20**, 13.
- TARUGI (N.) et G. NICCHIOTTI. Action du ferricyanure de potassium sur le glucose et son application au dosage volumétrique de ce dernier, **20**, 267.
- TÄUBER (E.). Voy. L. HANTOWEN.
- TÄUBER (E.) et F. WALDER. Sur le brun Bismarck, **20**, 157.
- TAUSS (S.). Voy. M. LILIENFELD.
- TAVERNE (H. J.). Nitration du benzoate de méthyle, **19**, 414. — Séparation des acides *o*- et *m*-nitrobenzoïques, **19**, 414.
- TAYLOR (A. E.). Précipitation des sels, **20**, 583.
- TCHERDINTZEF. Voy. W. MARKOWNIKOFF.
- TCHERNIAC (J.). Préparation du monobromonitrométhane, **20**, 70. — Remarque sur une communication de M. Prochazka relative à l'oxydation du naphthalène par le permanganate, **20**, 286.
- TEBB (Chr.). Hydrolyse du glycogène, **20**, 791.
- TEBRASSE (G. L.). Voy. W. R. ORNDORFF et D. A. MORTON.
- TÉTRY. Condensation du chlorure de phényloxanthranol avec le phénétol, l'anisol, la diméthylaniline, etc., en présence de $AlCl_3$, **19**, 438.
- TEYKEIRA (G.). Détermination des principales matières colorantes dérivées du goudron de houille, **20**, 39, 263, 875.
- THALBERG (A.). Aldol du propanal, **20**, 752.
- THAYER (E. F.). Points d'ébullition des mélanges de benzène et d'alcool, **20**, 691.
- THESEN (J. E.). Sur l'isocréatinine, nouvelle base azotée de la chair de poisson, **20**, 627.
- THIELE (J.). Action de l'anhydride acétique sur la quinone et sur le dibenzoylstyrol, **20**, 596.
- THIELE (J.) et W. OSBORNE. Sur quelques dérivés du prozane, **20**, 219.
- THIELE (J.) et R. H. PICKARD. Sur l'oxime de l'indigo, **20**, 603.
- THOMAS (V.). Action chlorurante du chlorure ferrique dans la série aromatique, **19**, 53, 459. — Absorption de l'oxyde nitrique par les sels ferreux, **19**, 343, 419. — Sur les sels mixtes halogénés du plomb, **19**, 482, 488, 598. — Sur un hydrate de chlorure ferreux, **19**, 482. — Action du chlorure ferrique sur le 1,4-dibromobenzène, **19**, 675. — Recherches sur la série des chlorobromophènes, **19**, 948.

- THOMS (H.). Présence de la choline et de la trigonelline dans les graines de strophantus. Préparation de la strophantine, **19**, 415; **20**, 358.
- THORPE (J. F.) Voy. W. H. PERKIN.
- THRELFALL (R.) et M. MARTIN. Etude de l'oxygène aux basses pressions, **20**, 420.
- TICKLE (Th.). Voy. J. N. COLLIE.
- TIEMANN (F.) Sur les cétones à odeur de violette et les combinaisons de la série du citral (géraniol) qui s'y rattachent, **19**, 521, 623, 837. — Sur l'ionone provenant de l'essence de lemon-grass, **19**, 893. — Sur les semicarbazones de l' α -ionone, **20**, 765.
- TIEMANN (F.) et Fr. W. SEMMLER. Sur l'acide δ -diméthyllévulique (méthyl-2-hexanone-3-oïque), **20**, 911.
- TIKHVINSKY (M.). Sur le *p*-nitrosophénol, **20**, 330.
- TILDEN (W. A.). Sur les gaz occlus dans les roches cristallisées, **20**, 66.
- TINGLE (A.). Voy. F. R. JAPP.
- TINGLE (J. B.). Action de l'oxalate d'éthyle sur le camphre, **20**, 572.
- TISTCHENKO (V.). Action de l'amalgame d'aluminium sur les alcools, **20**, 123.
- TIVOLI (D.). Recherches sur la polenta de maïs, **20**, 640.
- TOLLENS (B.). Voy. H. de FEILITZEN. — Voy. K. WEBER.
- Voy. K. WEBER et R. POTT.
- TOMBECK (D.). Combinaisons des sels métalliques avec les bases organiques homologues de l'aniline et leurs isomères, **19**, 38. — Combinaisons des bases organiques avec divers sels oxygénés, **19**, 411.
- TOMMASI (D.). Sur le principe du travail maximum, **19**, 439. — Principe du travail minimum, **19**, 441.
- TORELLI (P.). Sur la constitution de l'airol, **20**, 556.
- TORREY (H. A.). Sur l'allocaféine, **20**, 919.
- Voy. C. L. JACKSON.
- TORTELLI (M.). Sur la gelsoline, **20**, 109. — Recherches sur les dégras, **20**, 261.
- TORTELLI (M.) et R. RUGGERI. Méthode pour deceler l'huile de coton, ajoutée même en minime quantité aux huiles comestibles, **20**, 896, 930.
- TORTORICI (R. O.). Action du chlore sur les quinones et les quinonoximes **20**, 401. — Action du tétr oxyde d'azote sur les nitrosophénols, **20**, 862.
- TOWNSEND (J. S.). Propriétés électriques des gaz nouvellement préparés, **20**, 419.
- TRASCATTI (D.). Voy. Cl. MONTMARTINI.
- TRAUBE (J.). Sur les poids moléculaires des corps solides, **20**, 306. — Sur la pression osmotique et sur la dissociation électrolytique, **20**, 307; réponse aux critiques de M. Jahn, **20**, 307. — Sur la détermination du poids moléculaire des corps solides. Réponse à M. Fock, **20**, 641. — Sur la chaleur de volatilisation de quelques éléments et sur leur poids moléculaire à l'état liquide, **20**, 641.
- TRAUBE (W.). Fixation du cyanogène sur l'éther malonique sodé, **20**, 319. — Synthèse de combinaisons azotées à l'aide de l'oxyde azotique, **20**, 331.
- TRAUBE (W.) et E. HOPFA. Sur l'acide hydrazinacétique, **20**, 335.
- TRAVERS (M. W.). Voy. M. RAMSAY.
- TREUBERT (F.). Voy. L. VANINO.
- TREVOR-LAWRENCE (W.). Synthèse de l'acide citrique, **20**, 319.
- TREYER (A.). Action de quelques substances antiseptiques sur les ferments solubles, **20**, 930.
- TRILLAT (A.). Principes d'une nouvelle méthode de recherche du méthanol, **19**, 984. — Procédé de recherche et de dosage du méthanol dans l'éthanol, **19**, 989. — Recherche et dosage de la gélatine dans les gommes et substances alimentaires, **19**, 1017.
- Voy. ADRIAN.
- TREGER (J.) et W. GROTHE. Sur l'acide α -naphthylthiosulfonique et l'acide α -crétylthiosulfonique, **20**, 468.
- TREGER (J.) et A. HINZE. Procédé pour reconnaître les sulfones non saturés. Produits d'addition qui donnent les sulfones non saturés avec les halogènes et les hydracides, **20**, 17.
- TREGER (J.) et V. HORNUNG. Action du sulfure et du sulfhydrate de potassium sur les dérivés dibromés des sulfones, **20**, 465.
- THROST (L.). Sur la température d'ébullition de l'ozone liquide, **19**, 935.
- TRUFFAUT (G.). Voy. A. HIBERT.
- TRÜMPY (F.). Voy. C. GRAEBE.
- TSCHIRNER (F.). Voy. E. BAMBERGER.
- TSCHUGAEFF (A.). Sur le pouvoir rotatoire des éthers du menthol, **20**, 107; — des éthers du bornéol, **20**, 830.
- TSCHUGAEFF (L.). Recherches sur l'activité optique, **20**, 417, 737.
- TURBEN (J.). Voy. E. KNEVENAGEL.
- TUNNICLIFFE (F. W.). Action physiologique du gaïacolote de pipéridine, **20**, 304.

TUNNICLIFFE (F. W.) et O. ROSENHEIM. Nouvelle méthode de dosage volumétrique de l'acide urique, **20**, 267.

TURNBULL (A.). Voy. P. FRANKLAND.
— Voy. P. JACOBSON.

U

ULLMANN (F.). Points de fusion et d'ébullition des chlorhydrates d'aniline, de toluidine et de xylidine, **20**, 818. — Synthèses dans le groupe du carbazol, **20**, 819.

ULLMANN (F.) et Ed. MALLET. Sur quelques dérivés de la fluorénone, **20**, 818.

UMDGROVE (H.) et A. P. N. FRANCHIMONT. Propylnitramine, **19**, 1032.

UNGER (O.) et G. GRAFF. Action des cétones et acides α -bromés sur l'aminothiophénol, **20**, 254.

URBAIN (E.). Voy. G. URBAIN.

URBAIN (G.). Etude des spectres des différents composés des didymes par réflexion, **19**, 6. — Nouvelle méthode de fractionnement des terres yttriques, **19**, 376. — Nature du didyme qui accompagne l'yttria provenant des sables monazites, **19**, 381. — Application au didyme de la méthode de fractionnement des éthylsulfates yttriques, **19**, 482. — Recherches sur la limite inférieure de fractionnement obtenue par Schützenberger et Boudouard, **19**, 674.

URBAIN (G.) et E. URBAIN. Conditions qui ont permis d'obtenir de l'yttrium à oxyde complètement blanc et à poids atomique, 88,8, **19**, 546.

V

VADAM. Caractérisation des alcaloïdes par leurs précipités microcristallins, **19**, 39.

VAILLANT (V.). Action de l'ammoniaque sur la dithioacétylacétone, **19**, 246. — Action de l'aniline sur la dithioacétylacétone, **19**, 692. — Action du chlorure de soufre sur le dérivé cuprique de la benzoylacétone, **19**, 833.

VALEUR (A.). Quinones et hydroquinones. Thermochimie, **19**, 43. — La préparation des quinhydrones mixtes comme moyen de détermi-

ner la constitution des quinhydrones, **19**, 51. — Chaleurs de formation de quelques quinones à poids moléculaire élevé. — Thermochimie, **19**, 512. — Recherches thermochimiques sur les quinonoximes, **19**, 515. — Procédé de dosage des paradiphénols basé sur l'oxydation de ces composés par l'acide iodique, **19**, 738.

VANDELVELDE (A. J. J.). Recherches sur la décomposition des combinaisons halogénées organiques sous l'influence de l'ébullition prolongée, **19**, 128. — Contribution à la physiologie de la tige des arbres, **19**, 320.

VANINO (L.) et F. TREUBERT. Détermination des sels mercuriques, **20**, 273. — Séparation des sels de mercure et de bismuth, **20**, 501.

VAUBEL (W.). Sur la phénacétine bromée dans le noyau, **20**, 30. — Transformation de la phénylhydrazine en diazobenzène, **20**, 33.

— Voy. F. BLUM.

VEDROEDI (V.). Méthode de détermination de la qualité des farines, **20**, 492.

VELEY (V. H.) et J. J. MAULEY. Sur quelques propriétés de l'acide azotique, **20**, 422.

VENABLE (F. P.). Revision du poids atomique du zirconium, **20**, 682.

VENABLE (F. P.) et A. W. BELDEN. Sur quelques propriétés du bioxyde de zirconium, **20**, 900.

VERLEY (A.). Sur le *p*-butyltoluène tertiaire et quelques-uns de ses dérivés, **19**, 67. — Application de la méthode de MM. Friedel et Crafts dans la préparation des acétones et aldéhydes aromatiques sous l'influence du vide. Réponse à M. Bouveault, **19**, 137. — Action du chlorure d'acétyle sur l'acétate de phényle en présence de $AlCl_3$. Préparation du *p*-acétylacétate de phényle, **19**, 140.

VERNEUIL (A.). Voy. G. WYROUBOFF.

VÈZES (M.). Sur les sels complexes du platine : oxalates et chlorures, **19**, 875. — Nouveau mode de préparation du chloroplatinite de potassium, **19**, 879. — Sur le poids atomique de l'azote, **19**, 937.

VIARD (G.). Décomposition des phosphates monobarytique et monocalcique par l'eau à 100°, **19**, 749, 1026.

VIGNON (L.). Sur l'oxycellulose, **19**, 790. — Formation du furfural à partir de la cellulose et de ses dérivés oxy et hydro, **19**, 810. — Dosage de l'acide phosphorique dans les superphosphates, **19**, 832, 860.

1039. — Nitration de la cellulose et de ses dérivés hydro et oxy, **19**, 857. — Absorption des liquides par les textiles, **19**, 919. — Dosage du tannin, **19**, 923.
- VIGO (G.). Quelques minéraux de la vallée de Scalve, **20**, 837.
- VILLAVECCHIA (N.) et G. L'ABRIS. Sur quelques constituants de l'huile de sésame et les réactions colorées de cette dernière, **20**, 64.
- VILLIERS (A.). Recherche et séparation des terres, de la magnésie et de l'oxyde de manganèse, en présence des acides formant avec ces bases des sels insolubles, **19**, 675, 710. — Recherche du Fe, Cr, Al, Ca, Ba, Sr, Mg, Mn en présence des acides formant des sels insolubles avec ces métaux, **19**, 712.
- VILLIERS (A.) et M. BERTAULT. — Recherches sur le lait. Détermination du mouillage, **19**, 305.
- VINCENT (C.) et B. DELACHANAL. Préparation biologique du lévulose au moyen de la mannite, **19**, 938.
- VITALI (D.). Recherches sur l'acide urique et la réaction de la murexide, **20**, 543. — Emploi du carbure de calcium pour la préparation de l'alcool absolu et la recherche de l'eau dans l'éther, le chloroforme, etc., **20**, 896.
- VOLGI (A.) et R. RUGGERI. Les pétroles lampants italiens, **20**, 203.
- VONGERICHEN (E.). Sur les produits de décomposition non azotés de la morphine, **20**, 103, 357. — Sur les bases ammoniacales du groupe de la morphine, **20**, 176.
- VOILAENDER (D.) et P. HERRMANN. Sur la méthylanilide de l'acide malonique, **20**, 802.
- VOSWINCKEL (H.). Voy. C. LIEBERMANN.
- WAHL (A. R.). Voy. A. G. GREEN.
- WALDEN (P.). Sur la transformation réciproque des inverses optiques l'un dans l'autre, **20**, 194. — Sur un nouveau moyen d'augmenter les déviations polarimétriques, **20**, 194. — Sur les acides chlorobromosucciniques stéréo-isomériques, **20**, 206. — Sur les propriétés optiques du tannin, **20**, 223. — Sur la racémisation spontanée, **20**, 645.
- WALDEN (P.) et O. LUTZ. Sur la transformation réciproque des isomères optiques l'un dans l'autre, **20**, 193.
- WALDEN (P. T.). Voy. H. L. WHEELER et H. F. METCALF.
- WALDER (F.). Voy. E. TAUBEN.
- WALKER (Ch.). Action de la potasse sur l'acide o-méthoxysulfamidobenzoïque, **20**, 467.
- WALKER (F.). Voy. A. GOOCH.
- WALKER (J.) et J. S. LUMSDEN. Détermination des poids moléculaires par la méthode d'ébullition, **20**, 690.
- WALLACE (D. L.) et E. F. SMITH. Dosage électrolytique du cadmium, **20**, 432.
- WALLACH (O.). Recherches sur les terpènes et les huiles essentielles, **20**, 672. — Sur la fenone, **20**, 676.
- WALLACH (O.) et W. BORSCHKE. Sur les sulfonals des cétones cycliques, **20**, 393.
- WALLACH (O.) et J. A. SMYTHE. Sur un nouvel isomère du camphre, la pinocamphone, **20**, 675.
- WALLACH (O.) et D. F. WERNER. Sur les isoméries *cis* et *trans* dans la série du menthol, **20**, 673.
- WALTHER (R.). Isomère des diazamidobenzènes, **20**, 33. — Sur les amidines isomères, **20**, 352. — Sur les hydrocarbures non saturés, **20**, 464.
- Voy. O. ZWINGENBERGER.
- WALTHER (R.) et W. BRETSCHNEIDER. Sur la p-aminobenzaldéhyde, **20**, 866.
- WALTHER (R.) et P. KAUSCH. Sur la p-aminobenzaldéhyde, **20**, 31.
- WANG (E.). Voy. A. JAHANNESSEN.
- WARD (H. A.). Quatre nouvelles théories d'Australie, **20**, 429.
- WARREN (C. H.). Voy. H. L. WHEELER et T. E. SMITH.
- WASSILIEFF (A.). Sur le carbure C¹⁴H¹⁴ dérivé de l'alcool amylique acide et sur l'oxyde ditertiaire correspondant, **20**, 905.
- WEBER (H.). Voy. E. HINZ.
- WEBER (K.) et B. TOLLENS. Combinaisons du méthanal avec les alcools polyatomiques et les acides

- du groupe des sucres, **20**, 11, 323.
— Action du méthanal sur l'acide urique, **20**, 338.
- WEBER (K.), R. POTT et B. TOLLENS. Combinaisons de méthanal et d'acide urique, **20**, 79.
- WEDEKIND (E.). Sur l'oxydation des dérivés formazyliques renfermant les radicaux méthyle, acétyle et benzoyle, **20**, 234. — Modes de formation du *p*-nitrodiphényltétrazol, **20**, 475. — Remplacement partiel d'un groupement diazoïque par l'hydrazine dans le chlorure de tétrazodiphényle, **20**, 476. — Action du chlorure de tétrazodiphényle sur l'acide acétylacétique et sur la phénylhydrazone de la benzaldéhyde, **20**, 563. — Sur la destruction du diphényltétrazol en Az-phényltétrazol de Bladin, **20**, 616. — Sur la variation régulière des points de fusion dans les noyaux azotés pentagonaux, **20**, 617. — Sur le diméthyl- β -naphthol, **20**, 812. — Sur un dérivé azoté de l'acide santonéux, **20**, 830.
- WEDEKIND (E.) et L. STAUWE. Action à distance des groupements substitués sur la fermeture du noyau tétrazolium, **20**, 775.
- WEDEMAYER (K.). Voy. E. KNÖVE-NAGEL.
- WEGELIN (F.). Voy. E. NÖLTING.
- WEGNER (M.). Voy. J. PINNOW.
- WEGSCHEIDER (R.). Sur la formation des éthers à partir des anhydrides d'acides, **20**, 5. — Préparation de l'acide tribromobenzoïque symétrique en partant de la tribromaniline symétrique, **20**, 22. — Recherches sur l'éthérification, **20**, 738. — Dimorphisme de l'héminapate monométhylque α , **20**, 785.
- WEIDA (G. F.). Action du méthanol sur les sels de nitrodiazobenzène et sur les acides nitrodiazobenzéniques, **20**, 473.
- WEIDEL (H.). Sur la méthylphloroglucine, **20**, 758.
- WEIDEL (H.) et J. POLLAK. Nitrosation de l'éther diéthylique de la phloroglucine, **20**, 27.
- WEIDEL (H.) et F. WENZEL. Sur la 2,4-diméthylphloroglucine [*m*-xyloglucine], **20**, 760. — Sur le triaminométhylène et la triméthylphloroglucine symétrique, **20**, 761.
- WEINBACH (H.). Sur le benzénazocyanacétate d'éthyle, **20**, 872.
- WEINLAND (R. F.) et J. ALFA. Fluosulfates et fluorophosphates de potassium et de rubidium, **20**, 499.
- WEINLAND (R. F.) et E. A. SOMMER. Sur les arsénomolybdates sulfurés, **20**, 417.
- WELT (L.). Action de la potasse alcoolique sur les dérivés dihalogénés, **20**, 122.
- WENZEL (F.). Voy. H. WEIDEL.
- WERNER (A.). Sur la constitution des combinaisons inorganiques, **20**, 115, 305.
- WERNER (D. F.). Voy. O. WALLACH.
- WERNICK (W.) et R. WOLFFENSTEIN. Action de l'eau oxygénée sur les Az-alcoylpipéridines, **20**, 880.
- WHATMONGH (W. H.). Voy. B. LEAN.
- WHEELER (H. L.). Sur quelques dérivés du 2-3-diméthylbutane, **20**, 310. — Recherches sur les pyrimidines, **20**, 730.
- WHEELER (H. L.) et B. BARNES. Sel d'argent de l'acide nitro-amino-2-benzoïque et son action sur les chlorures, bromures, et iodures alcooliques ou acides, **20**, 468.
- WHEELER (H. L.). T. E. SMITH et C. H. WARREN. Sur les anilides disubstituées, **20**, 229.
- WHEELER (H. L.), P. T. WALDEN et H. F. METCALF. Sur les dérivés acidylés des imino-éthers, **20**, 282.
- WHITNEY (W. B.). Voy. A. A. NOYES.
- WIDMAN (O.) et A. CLÈVE. Sur le 3-oxy-1,2,4-triazol et sur quelques semicarbazides, **20**, 445.
- WIEDE (O. F.). Sur un tétraoxyde de chrome et les sels de l'acide perchromique, **20**, 68. — Sur les sels alcalins de l'acide perchromique, **20**, 499.
- WIEDERMANN (G.). Voy. E. KNÖVE-NAGEL.
- WILDE (H.). Sur les poids atomiques de l'argon et de l'hélium, **19**, 30.
- WILDERMANN (M.). Sur le point de congélation réel et apparent des solutions salines, **20**, 114. — Loi de Dalton appliquée aux solutions, **20**, 449. — Vérification expérimentale de la constante de van't Hoff dans les solutions très diluées, **20**, 451.
- WILDI (F.). Voy. J. TAMBOR.
- WILEY (H. W.) et W. D. BIGELOW. Nombre de calories dégagées par la combustion des céréales dans un courant d'oxygène, **20**, 640.
- WILEY (H. W.) et W. H. KRUIG. Comparaison des procédés de dosage de l'amidon, **20**, 576.
- WILL (W.) et F. LENZE. Nitration des hydrates de carbone, **10**, 390.
- WILLGERODT (C.). Iodiniums préparés par l'action des iodochlorures sur les combinaisons organométalliques du mercure, **20**, 548.
- WILLIAMS (P.). Préparation et propriétés d'un nouveau carbure de tungstène, **19**, 937. — Préparation

- et propriétés des carbures doubles de fer et de chrome, et de fer et de tungstène, 20, 1024.
- WILLSTAETTER (R.). Sur la constitution de la tropine, 20, 235. — Constitution des produits de dédoublement de l'atropine et de la cocaine, 20, 822. — Sur l'acide benzatropinique, 20, 886. — Sur la pinacone tropinique, 20, 887.
- WILLSTAETTER (R.) et W. MÜLLER. Sur les trotylamines, 20, 780.
- WINTERNITZ (H.). Sur le sort des graisses iodées dans l'organisme et des iodures alcalins dans les tissus de l'organisme, 20, 797.
- WINTERSTEIN (E.). Sur un constituant végétal phosphoré, se dédoublant avec formation d'inosite, 20, 239. — Voy. K. SCHULZE.
- WISLICKENUS (W.). Préparation de l'éther phénylacétique, 20, 25. — Dérivés cuivriques de l'éther dicarboxyglutaconique, 20, 323.
- WISLICKENUS (W.), K. GOLDSTEIN et M. MÜNZESHEIMER. Constitution de l'éther oxalolévulique [2.4-dicétopimélique], 20, 803.
- WISLICKENUS (W.) et M. KIRSEWETTER. Sur les homologues supérieurs de l'éther oxalacétique, 20, 320.
- WISLICKENUS (W.) et M. MÜNZESHEIMER. Sur le départ d'oxyde de carbone de l'éther oxalacétique et de ses dérivés et sur l'éther benzyloxalacétique, 20, 506.
- WISLICKENUS (W.) et A. SCHWAN-HAEUSSER. Synthèses de combinaisons cycliques par l'éther oxalique, 20, 138.
- WITT (O. N.) et J. DEDICHEN. Etudes sur l'aniline-azo- α -naphтол, 20, 96.
- WOGÉ (P.). Voy. A. ROSENHEIM.
- WOHL (A.). Sur les acétals de l'acroléine et de l'aldéhyde glycérique, 20, 744.
- WOHL (A.) et E. LIST. Dédoublément du galactose, 20, 289.
- WOLF (C.). Action des éthers chlorofumariques sur les amidoximes, 20, 913.
- WOLF von LOEBEN. Sur l'acide δ -méthylurique, 20, 214.
- WOLFF (T.). Préparation de la β -diphénylquinoxaline, 20, 879.
- WOLFFENSTEIN (R.). Voy. E. BANDOW. — Voy. W. WERNICK.
- WOLFS (H.). Voy. C. BÜLOW.
- WOLKOFF (A.). Sur deux nouvelles pentylamines, 20, 657.
- WOLKOFF (A.) et B. MENSCHOUTKINE. Nouveau procédé pour obtenir les oléfines et les paraffines, 20, 645.
- WOLMAN (L.). Voy. H. de PECHMAN.
- WOOD (P. J.). Voy. A. G. PERKIN.
- WORMS (W.). Action des solutions étendues d'acide orthophosphorique sur l'une des albumines de l'œuf de poule, 20, 528. — Action de l'acide pyrophosphorique sur l'albumine cristallisée, 20, 958.
- WORSTALL (R. A.). Nitration directe des paraffines, 20, 453.
- WORSTALL (R. A.) et A. W. BUEWELL. Décomposition de l'heptane et de l'octane à haute température, 20, 195.
- WROBLEWSKI (A.). Classification des substances protéiques, 20, 61. — Nature chimique de la diastase et présence d'un arabane dans les préparations diastasiques, 20, 189, 634. — Sur l'amidon soluble, 20, 302. — Appareil pour l'extraction des liquides, 20, 490.
- WYROUBOFF (G.) et A. VERNETIL. Sur le nouveau cérium de M. Boudouard, 19, 6. — Sur la séparation des oxydes de cérium et de thorium, 19, 219. — Sur la propriété caractéristique des terres rares de former des polymères et des oxydes complexes également polymérisables, 19, 947.

Y

- YOCUM (J. H.). Voy. W. K. ALSOP.
- YOUNG (G.) et E. CLARK. Naphtyl-carbamides, 20, 145. — Action de l'ammoniaque et des amines sur l'acétyluréthane, 20, 702.
- YOUNG (G.) et B. M. STOCKWELL. Formation d'oxytriazols au moyen des semicarbazides, 20, 726.
- YOUNG (H. A.). Précipitation des hydrates de carbone par les sels neutres, 20, 187.
- YOUNG (S. W.). Titration des sels stanneux par l'iode, 20, 384. — Sur l'acide iodostanneux, 20, 45. Solubilité de l'iodure stanneux dans l'eau et dans l'acide iodhydrique, 20, 426.
- YOUNG (S. W.) et R. E. SVAIN. Détermination du nombre de groupes AzO^+ dans les composés organiques, 20, 193.
- YVON (P.). Emploi du carbure de calcium pour la préparation de l'alcool absolu, 19, 196.

Z

ZAITSHECK (A.). Équilibre chimique entre l'éthanol et l'acide sulfurique, **20**, 6.

ZALESKI (J.). Sur l'absence de l'argon dans la matière colorante du sang, **19**, 672.

ZANETTI (C. U.). Nouveau corps glutoprotéique du sérum, **20**, 528.

ZECCHINI (M.). L'analyse des superphosphates, **20**, 903.

ZELINSKY (N.). Recherches sur la série hexaméthylénique, **20**, 126.
— Semicarbazones des cétones cycliques, **20**, 127.

ZERNOF (V.). Sur l'acide hexahydro-métatoluique [cyclohexaneméthyl-carbonique], **20**, 344.

ZETTEL (Ch.). Sur un nouveau siliciure de chrome, **19**, 361.

ZIEGLER (J.). Sur l'essence de violette extraite de l'essence de lémon-grass, **19**, 621; **20**, 945.

ZIMMERLI (F.). Voy. F. KEHRMANN.

ZINCKE (Th.). Sur les nitrocétones, les oxycétones, les chlorures et bromures de cétones, **20**, 7. — Sur les chlorures de cétones et o-dicétones dérivés de l'azimidobenzène, **10**, 860.

ZINCKE (Th.) et G. EGLY. Sur le 2.4-tétrachloro-1.3-dicétotétrahydronaphtalène, **20**, 545.

ZINCKE (Th.) et A. RHONE. Action de l'ammoniaque sur l'hexachlorocétocyclopentène fusible à 28°, **20**, 311.

ZINNO (M.). Nouvelle méthode de préparation de l'acide glycérique, **20**, 316.

ZOFF (W.). Recherches sur les lichens, **20**, 182, 679.

ZONO (A.). Voy. BONOMI DA MONTE.

ZUNINO (V.). Action de la potasse caustique sur l'épichlorhydrine en présence d'alcool, **20**, 434.

ZWINGENBERGER (O.) et R. WALTHER. Sur les méthénylphénylcrésylamines isomères, **20**, 869.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOMES XIX ET XX, TROISIÈME SÉRIE, ANNÉE 1898, 19 ET 20)

A

ABSINTHE. Nouveau principe cristallisé retiré de la grande absinthe; propriétés, poids moléculaire, etc., **19**, 1014.

ABSINTHINE. Nouveau mode d'extraction et de purification (*Bourcet*), **19**, 538. — Composition, **19**, 539.

ABSORPTION. Absorption du bioxyde d'azote par les sels ferreux (*Thomas*), **19**, 343, 419. — Absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potassium (*Berthelot*), **19**, 543. — Absorption de mat. color. basiques par la cellulose et l'oxycellulose (*Vignon*), **19**, 792. — Absorption des liquides par les textiles (*Vignon*), **19**, 919. — Pouvoir absorbant des litères pour le carbonate d'ammoniaque, **20**, 271. — Absorption de l'hydrogène par le palladium aux températures élevées et sous de fortes pressions (*Dewar*), **20**, 428. — Absorption de la vapeur d'eau par des corps déterminés et sa distribution entre deux masses de corps identiques ou différents (*Bouznikoff*), **20**, 452.

ACÉTAL [ou *diéthoxyéthane*]. Voy. **DIÉTHYLACÉTAL**.

ACÉTALS. Quelques acétals de la pyrocatechine (*Mourcu*), **19**, 761. — Préparation des acétals en partant des aldéhydes (*E. Fischer et Giebel*), **20**, 200, 467. — Formation d'acétals d'aldéhydes et de cétones (*Claisen*), **20**, 695. — Action des réactifs qui enlèvent l'alcool sur quelques acétals (*Claisen*), **20**, 695.

Préparation de quelques acétals d'aldéhydes mixtes (*E. Fischer et Hoffa*), **20**, 927. — Voy. **DIÉTHYLACÉTAL** et **DIMÉTHYLACÉTAL**.

ACÉTALDONIME. Voy. **ETHANOXIME**.

ACÉTAMIDE. Action sur l'acétyluréthane, **20**, 703.

— (**CYAN**-) Condensat. avec le chloroforme en présence d'éthylate de sodium, **20**, 324.

— (**DIISOBUTYL**-). Propr. **20**, 301.

ACÉTANILIDE (**ANILIDO**-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, **20**, 387.

— (**DIISOBUTYL**-). Prépar. Prop., **20**, 301.

— (**TRIBROM**-). Prépar. Prop., **20**, 470. — Action de l'acide azotique, **20**, 715.

— (**TRIBROMONITRO**-). Prépar. Prop. de deux isomères et leur conversion en tribromonitranilines correspondantes, **20**, 470.

ACÉTIQUE (Acide **BENZYLISONITRAMINE**-). Propr. **20**, 334.

— Acide **BROM**-). Ethers propylique, isopropylique et isobutylique, **19**, 36.

— (Acide **CHLOR**-). Ethers isobutylique et isopropylique, **19**, 36.

— (Acide **CYAN**-). Condensat. avec l'aldéhyde crotonique, **19**, 210; — avec le méthyl-2-butanal-4 et avec le propanal, **20**, 745.

— (Acide γ -**CYANOVINYL**-). Prépar. Propr., **20**, 323.

— (Acide *o*-**DICHLORACÉTYLPHÉNYLDICHLOR**-). Prépar. Propr. Ether méthylique, **20**, 547.

— (Acide **DIOXYPHÉNYLDICARBOXYTHYL**-). Prépar. Propr. Saponifical. Conversion en dioxypénylacétamidedicarbonat diéthylique, **20**, 863.

— (Acide **ETHYLISONITRAMINE**-). Prépar. Propr. Sel de K, **20**, 331.

— (Acide **FURFURACROLÉINE**-). Propr. **20**, 390.

— (Acide **FURFURACROLÉINOPHÉNYL**-). Prépar. Propr., **20**, 390.

— (Acide **FURFURYLIDÈNEPHÉNYL**-). Prépar. Propr. Pipéride, **20**, 389.

— (Acide **HYDRAZINE**-) [ou aminoglycocolle]. Prépar. Propr. Chlorhydrate, iodhydrate, éther éthylique et son dérivé dibenzoylé, action du cyanate de potassium sur le chlorhydrate de l'éther, action de la phénylthiocarbonimide sur l'acide en présence de potasse, **20**, 325.

- (Acide Ion-). Prépar. Propr., **20**, 376.
- (Acide ISONITRAMINE-). Modes de format., **20**, 331.
- (Acide ISONITROSOXYLYL-). Prépar. Propr. Sel de Ag, **20**, 937.
- (Acide MÉTHYLISONITRAMINE-). Prépar. Propr. Sels, amide, éthers diméthyliques α et β , **20**, 334.
- (Acide MÉTHYLISOPROPYLOXY-). Synthèse en partant de la méthylisopropylcétone, propriétés, **20**, 753.
- (Acide *o*-NITRO-*m*-TOLYL-). Format. Prop., **20**, 510.
- (Acide *o*-OXYPHÉNOXY-). Format. dans l'hydrolyse de l'éthanedipyrrocatechine, **19**, 739.
- (Acide 1-PHÉNYL-3,4-DIMÉTHYL-4-PYRAZOLONE-2-). Prépar. Propr., **20**, 38.
- (Acide 1-PHÉNYL-3,4-DIMÉTHYL-5-PYRAZOLONE-2-). Prépar. Propr., éther éthylique, **20**, 38.
- (Acide 1-PHÉNYL-3,4-DIMÉTHYL-5-PYRAZOLONE-4-). Prépar. Propr. Ether méthylique, **20**, 38.
- (Acide *o* TRICHLORACÉTYLPHÉNYLDICHLOR-). Prépar. Propr. Sels, éther méthylique, anhydride; action de la chaleur, de CO^2Na^2 , de l'eau bouillante, **20**, 547. — Oxy lactone et son dérivé acétylé, dédoublement de l'acide par KOH, **20**, 548.
- ACÉTIQUE (Anhydride). Action sur la quinone et sur le dibenzoylcinnamène en prés. de SO^2H^2 , **20**, 596.
- ACTODIPHOSPHOREUX (Acide). Prépar. Propr. Sels, **20**, 73.
- ACÉTOL. Voy. PROPANOL-1-ONE-2.
- ACÉTONAMINE (DITHIOACÉTYL-). Prépar. Propr. Constitution, **19**, 248.
- ACÉTO- β -NAPHTHALIDE (DICHLORO-). Prépar. Propr. de trois dichlorures de dichloro-2-acétonaphtalide isomériques, **20**, 471.
- (1,3,4-TRICHLORO-). Prépar. Propr. Saponificat., **20**, 471.
- ACÉTONE [ou *propanone*]. Condensat. avec le bromosuccinate d'éthyle, **19**, 276. — Réaction avec le sulfate mercurique, **19**, 755. — Action de SeCl^4 sur l'acétone, **20**, 224. — Théorie des condensations de l'acétone, **20**, 374. — Condensat. avec l'acide isatique, **20**, 484; — avec l'acide *p*-méthylisatique, **20**, 486. — L'acétone en tant que produit des échanges nutritifs, **20**, 623. — Condensat. avec l'acide aldéhydephthalique en prés. de la soude, **20**, 925.
- (ACÉTYL-). Dérivés oxyméthyléniques et méthényliques, **20**, 134. — Formes tautomériques de sa combinaison avec la benzylidènaniline, **20**, 657.
- (AMIDOMÉTHYLÉNACÉTYL-). Prépar. Propr. Dérivé, acétylé et benzoylé, uréide, anilides *p*-toluide, benzylamide, **20**, 135.
- (AMINO-*m*-XYLYL-). Prépar. Chlorhydrate, chlorostannate, chloroplatinate, picrate, réactions diverses, **20**, 938.
- (BENZOYL-). Prépar. Propr. du dérivé cuprique et action de S^2Cl^2 sur ce corps, **19**, 834. — Formes tautomériques, combinais. avec la benzylidènaniline, **20**, 657.
- (BENZYLIDÈNEPIÉRONAL-). Prépar. Propr., **20**, 524.
- (DIANISYLHYDRAZONACÉTYL-). Prépar. Propr., **19**, 595.
- (DIBENZYLIDÈNE-). Action du chlorhydrate d'hydroxylamine seul ou additionné d'acétate de sodium, **20**, 125. — Mode de format., **20**, 230.
- (DIFURFURYLIDÈNE-). Action du chlorhydrate d'hydroxylamine en prés. d'acétate de sodium, **20**, 126.
- (Di-*p*-NITROBENZYLIDÈNE-). Prépar. Propr. Tétrabromure, **20**, 671.
- (DINITROSDIISOPROPYL-). Prépar. Propr., **20**, 506, 659.
- (DIOXY-)[ou *propanediol-1,3-ane-2*]. Formation biochimique par l'oxydation de la glycérine à l'aide de la bactérie du sorbose (*Bertrand*), **19**, 371, 502. — Nouvelle synthèse, propriétés, osazone, combinais. bisulfite, transformation en glycérine (*Piloty*), **20**, 198.
- (DIPHÉNYLHYDRAZONACÉTYL-). Prépar. Propr., **19**, 439.
- (DITHIOACÉTYL-). Action de l'ammoniaque, **19**, 246; — de l'aniline, **19**, 692; — de la benzidine, **19**, 694.
- (DITHIOBENZOYL-). Prépar. Propr. Réactions, **19**, 335. — Dérivés sodé, cuprique, ferrique, action de AzH^3 , **19**, 835.
- (DITOLYLHYDRAZONACÉTYL-). Prépar. Propr., **19**, 439.
- (ETHOXYMÉTHYLÉNACÉTYL-). Prépar. Propr., **20**, 134.
- (ISONITRAMINEBENZOYL-). Préparat. Propr. du sel de Na, **20**, 334.
- (ISONITROSO-*m*-XYLYL-). Prépar. Propr. Réduction par $\text{SnCl}^2 + \text{HCl}$, **20**, 938.
- (MÉTHÉNYL-BISACÉTYL-). Préparat. Propr. Transformat. en diacétyllutidine, **20**, 135. — Condensat. interne, **20**, 136.
- (METHOXYMÉTHYLÉNACÉTYL-). Propr., **20**, 135.
- (β -NITROSO-ISOPROPYL-). Préparat. Propr., **20**, 505, 659.
- (2-OXYDIBENZYLIDÈNE-). Prépar. Propr., **20**, 524.

- (OXYMÉTHYLÈNACÉTYL-). Préparat. Propr. Sels, dérivé benzoylé, **20**, 135.
- (PENTACHLOR-). Transformat. en acides trichloracrylique et chloromalonique, **20**, 124.
- (PHÉNYL-). Condensat. avec la benzaldéhyde en prés. de soude étendue, **20**, 19; — en prés. de HCl, **20**, 923; — en prés. de SO^4H^2 , **20**, 925.
- (TRICHLORÉTHYLÈNE-). Préparat. Propr. Action de l'hydroxylamine, de la potasse aqueuse, **20**, 846.
- ACÉTONE-CHLOROFORME. Isomères solide et liquide; ce dernier constitue un mélange (Cameron et Holly), **20**, 637.
- ACÉTONE-DICARBONIQUE (Acidé). Condensat. avec l'aldéhyde méthylsalicylique et avec la *p*-nitrobenzaldéhyde, en prés. d'acide acétique et de HCl, **20**, 671.
- ACÉTONITRILE [ou *éthanonitrile*]. Combinais. avec Cu^2Cl^2 , **19**, 786.
- (CRÉSOXYL-). Prép. Propr. des isomères *m* et *p*. **20**, 84.
- (β -NAPHTHOXYL-). Prép. Propr., **20**, 83.
- ACÉTOPHÉNONAMINE (DIBENZYLIDÈNE-DI-). Prép. Propr. Dérivé acétylé, **20**, 404.
- ACÉTOPHÉNONE. Action du sodium, **20**, 201; — de SeCl^4 , **20**, 224; — de TeCl^4 , **20**, 225. — Condensat. avec l'acide isalique, **20**, 485. — Produit d'addition avec l'acide orthophosphorique, **20**, 665. — Réduction par le sodium et l'éthanol, **20**, 763. — Condensat. avec l'acide aldéhydo-phtalique, **20**, 926.
- (BENZYL-). Alcool secondaire de la benzylacétophénone et son produit de condensation, **20**, 9.
- (BENZYLIDÈNE-). Réduction par l'amalgame de sodium, **20**, 9. — Condensat. avec AzH^3 et les amines primaires, **20**, 404.
- (BENZYLIMINO-). Prép. Propr., **20**, 230.
- (FURFURACROLÉINE-). Prép. Propr. Semicarbazide, **20**, 390.
- (*p*-MÉTHYL- α -AMIDO-). Prép. Propr. Chloraurate, chloroplatinate, picrate, **20**, 938.
- (*p*-MÉTHYL- α -PHTALIMIDO-). Prépar. Prop. Phénylhydrazone, **20**, 938.
- α -OXYBENZYLIDÈNE-DI-. Ébullition avec les acides minéraux, **20**, 522.
- (*p*-OXYCHLOR-). [ou *p*-chloracétylphénol]. Mode de préparation, **20**, 290.
- ACÉTOTHIÉNONE [ou thiénylméthylcétone]. Produit d'addition avec l'acide orthophosphorique, **20**, 665.
- ACÉTO-*p*-TOLUIDE (DIBOUCÉTYL-). Propr. **20**, 301.

- ACÉTYLATION. Nouveau procédé d'acétylation des composés amidés, **20**, 516. — Acétylation en prés. de l'acide sulfurique. *Straup*, **20**, 226.
- ACÉTYLE (BROM-). Action du bromure de bromacétyle sur les phénols et leurs éthers en prés. de AlCl^3 , **20**, 290.
- (CHLOR-). Action du chlorure de chloracétyle sur les phénols et leurs éthers en prés. de AlCl^3 , **20**, 290.
- (PEROXYDE D-). Prépar. Propr., **20**, 372.
- ACÉTYLÈNE [ou ÉTHINE]. Action sur l'azotate d'argent (*Arth*), **19**, 35. — Action du sodium sur l'acétylène (*Matignon*), **19**, 114. — Chloruration de l'acétylène. *Mouneyrat*, **19**, 374, 448. — Combinaison cristallisée avec le chlorure cuivreux, **19**, 937; — avec un oxychlorure cuivreux (*Chavastelon*), **19**, 1011. — Brûleur Bunsen à l'acétylène, **20**, 65. — L'acétylène commercial dans l'analyse quantitative (*Soderbaum*), **20**, 246. — Sur la constitution de l'acétylène : les acétylènes sont des dérivés métalliques de l'acétylidène (*Nef*), **20**, 376. — Action de l'acétylène sur l'acide sulfurique fumant (*Muthmann*), **20**, 802; (*Schroeter*), **20**, 838. — Purification de l'acétylène et combinaison chloromercurique (*Biginelli*), **20**, 839.
- (DIOD-). Prépar. Propr. *Biltz*, **20**, 70; *de Chalmot*, **20**, 310. — Transformation en tétra-iodéthère, **20**, 71.
- POTASSÉ. Mode de préparation, **19**, 866.
- SODÉ. Mode de préparat. *Maignon*, **19**, 113. — Sa dissociation. *Moissan*, **19**, 898.
- TÉTRABROMURE D-. Voy. ÉTHANE TÉTRABROM-.
- TÉTRACHLORURE D-. Voy. ÉTHANE TÉTRACHLOR-.
- ACÉTYLHYDRAZIDE. DIPHÉNYL-. Format. Propr., **20**, 149.
- ACÉTYLIDÈNE [ou vinylidène]. Chimie de l'acétylidène (*Nef*), **20**, 374. — Propriétés probables de l'acétylidène libre (*Nef*), **20**, 376.
- (BROM-) [ou bromacétylène de Sabanejeff]. Prépar. Propr. Conversion en bromodiodéthène par fixation de I^2 , **20**, 376.
- (DIOD-). Mode de format. Propr. Réactions, **20**, 375. — Action de l'éthylate de sodium alcoolique, conversion en dibromodiodéthère par fixation de Br^2 , **20**, 376.
- (IOD-). Propriétés probables (*Nef*), **20**, 376.

- ACIDES.** Séparation des acides gras bibasiques provenant de l'oxydation des graisses (*Bouv. aut.*, **19**, 436, 562. — Fixation — d'azote sur les acides organiques sous l'influence de l'effluve électrique (*Berthelot*), **19**, 826. — Extraction d'acides gras volatils des eaux de désintajage des laines, **19**, 941. — Acide monobasique, aldéhydrique ou cétonique, résultant de l'action de SO^4H^2 sur la camphoquinone, **20**, 263. — Relation entre la saveur des acides et leur degré de dissociation (*Richards*), **20**, 307. — Acides résultant de l'oxydation de l'isophorone (*Bredt et Ruebel*), **20**, 359; (*Kerp et Müller*), **20**, 363. — Relation entre la saveur et l'affinité des acides (*Kastle*), **20**, 690. — Acides liquides de la graisse de phoque (*Lioubarsky*), **20**, 799. — Acide $\text{C}^{16}\text{H}^{32}\text{O}^6$ et sa lactone obtenus par condensation de l'hydrate de chloral avec l'orcine, **20**, 813. — Acides retirés des lichens (*Hesse*), **20**, 949 à 958.
- (**AMINO**-). Réaction générale des α -aminoacides, **20**, 213. — Transform. d'un acide α -cétonique en α -aminoacide correspondant, **20**, 252.
- (**OXY**-). Voy. OXYACIDES.
- ACIDIMÉTRIE.** Dosage de l'acidité urinaire (*Joulie*), **19**, 205. — Diverses méthodes de détermination de l'acidité des urines (*Lepierre*), **19**, 658 à 667; observations sur ce mémoire (*Denigès*), **19**, 820; (*Lépineois*), **19**, 822; réponse aux observations de M. Denigès et de M. Lépineois (*Lepierre*), **19**, 927. — De l'acidité urinaire (*Lamanna*), **20**, 574; (*Imbert et Astruc*), **19**, 1016. — Détermination de l'acidité dans les huiles (*Bracci*), **20**, 266.
- ACIER.** Solubilité du phosphore dans l'acier, **20**, 4. — Dosage du phosphore dans l'acier, **20**, 5. — Sur le recuit spontané de l'acier trempé, **20**, 116.
- ACROLÉINE** [ou aldéhyde acrylique, ou propène-1-al].
- (**BROM**-). Prép. Propr. Conversion en 1.2.2-tribromopropanal, **20**, 650.
- (**FURFUR**-). Condensat. avec l'acétone, avec l'acétophénone, **20**, 389. — Prép. Propr. de la semicarbazone, **20**, 390.
- ACRYLIQUE** (Acide). Ethérification des acides acryliques substitués, **20**, 458.
- (Acide **DICHLORACÉTYLDICHLOR**-). Prép. Propr. de l'amide et sa transform. par SO^4H^2 en une imidocétone, **20**, 313.
- (Acide **ISOPROPYLISOBUTYL**-) [ou diméthyl-2.6-heptène-3-méthylolique-4]. Prép. Propr., **20**, 302.
- (Acide α -**MÉTHYL- β -ISOPROPYL**-). Prép. Propr., **20**, 130.
- (Acide β -**MÉTHYLURAMIDO**-). Prép. Propr., **20**, 462.
- (Acide β -**PHÉNYLURAMIDO**-). Format. Propr., **20**, 462.
- (Acide **TRICHLOR**-). Prépar. Propr. Anhydride, chlorure, amide, **20**, 125. — Ether éthylique, **20**, 124. — Formation, **20**, 313.
- ACTIONS CHIMIQUES.** Actions chimiques exercées par l'effluve électrique : méthodes (*Berthelot*), **19**, 540; — systèmes gazeux; carbures d'hydrogène et azote, **19**, 541; — oxydes de carbone et hydrogène; oxyde de carbone, hydrogène et azote, **19**, 542. — Action chimique de l'effluve sur les diélectriques liquides (*Berthelot*), **19**, 668; — sur les composés azotés en prés. de l'azote libre, **19**, 669; — sur les alcools et dérivés étherés en prés. de l'azote, **19**, 824; — sur les aldéhydes et l'azote, **19**, 825; — sur les acides organiques et l'azote (*Berthelot*), **19**, 826. — Action de l'effluve sur l'air (*Shenstone et Ewans*), **20**, 532.
- ACTIVITÉ OPTIQUE.** Voy. POUVOIR ROTATOIRE.
- ADÉNINE** [ou 6-aminopurine]. Nouvelle synthèse, iodhydrate, **20**, 336.
- (**7-MÉTHYL**-). Prépar. Propr. Sels, conversion en 7-méthylhypoxanthine, **20**, 337.
- (**9-MÉTHYL**-). Prép. Propr. Conversion en 9-méthylhypoxanthine, **20**, 337.
- ADIPINÉCARBONIQUE** (Acide). Prépar. Propr. Ether éthylique, **20**, 139.
- ADIPIQUE** (Acide). Voy. HEXANEDIOIQUE (Acide).
- AFFINITÉ.** Relation entre la saveur et l'affinité des acides (*Kastle*), **20**, 690. — Constantes d'affinité des acides dioxymaléique, dioxylfumarique, dioxyltartrique et tartrique (*Skinner*), **20**, 804.
- AIR ATMOSPHÉRIQUE.** Dosage dans l'air de petites quantités d'oxyde de carbone (*Potain et Drouin*), **19**, 416; (*de Saint-Martin*), **19**, 544; (*Niclot*), **19**, 941; (*Arm. Gautier*), **19**, 941. — Appareil permettant d'obtenir des courants gazeux synchrones dans le dosage des gaz de l'atmosphère (*Marboutin et Pécoul*), **19**, 737, 819. — Nouveaux gaz contenus dans l'air atmosphérique : le krypton, le néon et le métargon (*Ramsay et Travers*), **19**, 933, 934. — Dosage de l'acide carbonique de l'atmosphère (*Lévy et*

- Henriet*, **19**, 942, 1040. — Densité de l'air sec (*Raileigh*), **20**, 418. — Action de l'effluve sur l'air (*Shenstone* et *Ewans*), **20**, 532. — Réfraction de l'air (*Ramsay* et *Travers*), **20**, 577.
- AIROL** [ou oxyiodogallate basique de bismuth]. Propr. Constitution, **20**, 556.
- ALBUMINE**. Sur un produit de dédoublement de l'albumine, l'acide ovalbuminique (*Albahary*), **19**, 1034. — Produits de dédoublement de l'albumine par la digestion (*Fraenkel*), **20**, 59. — Propriétés d'une des albumines des œufs de pigeon (*Panormoff*), **20**, 111. — Action des halogènes sur l'albumine (*Hopkins*), **20**, 410. — Dérivés halogénés de l'albumine (*Blum* et *Vaubel*), **20**, 489, 895. — Action de l'acide orthophosphorique sur l'une des albumines de l'œuf de poule (*Worms*), **20**, 528. — Prépar. Propr. et composition de l'iodalbumine (*Hofmeister*), **20**, 631. — Préparation d'un hydrate de carbone en partant de l'albumine de l'œuf (*Speezer*), **20**, 688. — Globuline du blanc d'œuf (*Panormoff*), **20**, 791. — Albumines du blanc d'œuf (*Panormoff*), **20**, 791. — Action de l'acide pyrophosphorique sur l'albumine cristallisée (*Worms*), **20**, 958.
- ALBUMINOÏDES** (Matières). Mat. albuminoïdes du lait de vache (*Storch*), **20**, 60. — Dérivés iodés des albuminoïdes (*Liebrecht*), **20**, 409. — Transf. des mat. albuminoïdes dans la plante vivante (*Schulze*), **20**, 622. — Nouveau procédé de séparation des albumoses et des peptones (*Pick*), **20**, 632. — La mat. albuminoïde de l'hémoglobine (*Schulz*), **20**, 686. — Suppression de l'aptitude à la coagulation de certaines mat. albuminoïdes au moyen de l'argent métallique, **20**, 688. — Recherches sur les albumoses (*Schroetter*), **20**, 790. — Cristallisation des subst. albuminoïdes d'origine animale (*Hopkins* et *Pinkus*), **20**, 791. — Iodospongine, albuminoïde iodé de l'éponge ordinaire (*Harnack*), **20**, 796. — Voy. aussi PROTÉIQUES (Matières), CASÉINE, etc.
- ALCALOÏDES**. Caractérisation par leurs précipités microcristallins (*Vadam*), **19**, 39. — Alcaloïdes du lupin blanc (*Soldani*), **20**, 43. — Harmaline et harmaline, **20**, 108. — Alcaloïdes des cactées (*Hefter*), **20**, 781. — de la macleya cordata (*Hopfgartner*), **20**, 782.
- ALCAPTONIQUES** (Acides). L'alcaptoneurie est caractérisée par la prés.
- constante d'acide homogentisique et accidentellement par la prés. simultanée des acides homogentisique et uroleucinique (*Huppert*), **20**, 625.
- ALCHIMIE**. Les progrès de l'alchimie aux États-Unis, **20**, 625.
- ALCOOLATES**. Alcoolates d'aluminium, **20**, 457.
- ALCOOLS**. Nouveaux dérivés caractéristiques du géraniol et du citronnellol (*Flatau* et *Labbe*), **19**, 83. — Recherches sur les alcools nitrés (*Schaw*), **19**, 314; (*Pauwels*), **19**, 412, 862. — Action de la bactérie du sorbose sur les alcools plurivalents (*Bertrand*), **19**, 259, 347. — Nouvelle réaction des alcools tertiaires et de leurs éthers (*Denigès*), **19**, 751. — Fixation d'azote sur les alcools sous l'influence de l'effluve électrique (*Berthelot*), **19**, 824. — Nouvel alcool tertiaire non saturé, le diméthylhepténoï (*Barbier*), **19**, 827. — Combinaisons du méthanal avec les alcools polyatomiques, **20**, 11. — Action de l'anhydride azoteux et de l'hypoazotite sur les alcools, **20**, 18, 19. — Action de l'amalgam d'aluminium sur les alcools, **20**, 123. — Action de l'acide bromhydrique sur les alcools polyatomiques, **20**, 741. — Action du zinc sur les alcools halogénés et sur leurs éthers acétiques, **20**, 107.
- ALCOYLATES**. Alcoylates des *p*-alcoyloxyquinoléines, **20**, 479; — des naphthoquinoléines, **20**, 480, 481; — des amidoquinoléines, **20**, 482, 483. — Alcoylates de papavérine, **20**, 486; — de papavérine, **20**, 488.
- ALCOYLATION**. Alcoylation des isonitramines des acides gras (*Siegl*), **20**, 334; — de l'hydroxylamine (*Hantzsch* et *Hilland*), **20**, 920.
- ALCOYLÉS** (Groupes). Dosage des groupes alcoylés liés à l'azote, **20**, 265.
- ALDÉHYDES**. Voy. ETHANAL.
- ALDÉHYDES**. Mode opératoire pour la caractérisation des aldéhydes, **19**, 136. — Application de la méthode Friedel et Crafts dans la préparation des aldéhydes aromatiques sous l'influence du vide, **19**, 137. — Fixation d'azote sur les aldéhydes sous l'influence de l'effluve électrique (*Berthelot*), **19**, 825. — Condensation des aldéhydes avec le diazonitrile, **20**, 13; — avec les isoxazolones, **20**, 103; — avec les phénols et les acides phénolcarboxiques, **20**, 201. — Condensation du méthane avec les aldéhydes aromatiques substituées (*Posner*), **20**, 512. — Mécanisme de la condensation des aldéhydes avec l'éther acétyl-

- cétique en prés. de AzH^3 et des amines, **20**, 540. — Synthèse d'aldéhydes aromatiques (*Gattermann*), **20**, 595. — Produits de condensation des aldéhydes (*Reik*), **20**, 746; (*Bruchbar* et *Kohn*), **20**, 747; (*Lilienfeld* et *Tauss*), **20**, 749, 750.
- (Oxy-). Synthèse des oxyaldéhydes aromatiques, **20**, 810.
- ALDÉHYDE-PYROCATÉCHINE. Prépar. Propr. Réactions, action de la chaleur, éther acétique, **19**, 763.
- ALDÉHYDIQUES (Acides). Amides de deux acides α -aldéhydiques, **20**, 768.
- ALDÉHYDOPHTALIQUE (Acide). Prépar. au moyen de l'acide phthalonique, **20**, 395. — Condensation avec l'acétone en prés. de soude, **20**, 925; — avec l'acétophénone, **20**, 926.
- ALDÉHYDOPYROMUCIQUE (Acide). Format. Propr. Sel de Ba, hydrazone, oxime, oxydation par $AgOH$, **20**, 460.
- ALDOLS. Condensation aldolique (*Net*), **20**, 373. — Aldol provenant de la réaction de l'aldéhyde isobutylique sur l'isovaléraldéhyde, **20**, 749; — de l'aldéhyde isobutylique sur l'éthanal, **20**, 750. — Aldol du propanal, **20**, 752.
- ALIMENTAIRES (Produits). Recherche et dosage de la gélatine dans les substances alimentaires, **19**, 1017. — Suites d'une alimentation exclusivement lactée prolongée pendant longtemps, **20**, 622. — Recherche du méthanal dans les subst. alimentaires, **20**, 895. — Nouvelle méthode de dosage des matières grasses dans les subst. alimentaires, **20**, 958.
- ALLIAGES. Préparation des alliages de glucinium, **19**, 54, 64. — Micro-structure des alliages de fer et de nickel (*Osmond*), **19**, 823. — Séparation et dosage du plomb dans ses alliages et dans les métaux industriels (*Hollard*), **19**, 913, 914. — Constitution des alliages ternaires (*Charoy*), **19**, 935. — Dosage du chrome dans les alliages de fer et de chrome, **20**, 455. — Voy. aussi AMALGAMES.
- ALLOCAFEÏNE. Etude de ses produits de dédoublement (*Torrey*), **20**, 919.
- ALLOCAFE-URIQUE (Acide). Prépar. Propr. **20**, 919. — Dédoublement par la baryte, **20**, 920.
- ALLOGINNAMIQUE (Acide). Sa conversion en truxone et sa prétendue transformation en acide isocinnamique (*Liebermann*), **20**, 929.
- ALLOCUTIONS. Allocution de M. Tanret en quittant la présidence, **19**, 97; — de M. Riban en prenant la présidence, **19**, 129. — Discours d'ouverture de la section de chimie de l'association britannique (*Ramsay*), **20**, 65.
- ALLOFLUORESCÉINE. Fluorescence de ce corps, **20**, 716.
- ALLOXANE. Préparation de sa phénylhydrazone à partir de l'acide barbiturique et réduction de cette hydrazone en uramile; préparation et propriétés de l'o-nitro- et de la p-nitrophénylhydrazone de l'alloxane, **20**, 917.
- ALLYLE (BROMURE D'). Sa vitesse de réaction avec les amines grasses, **20**, 198.
- ALUMINIUM. Action de l'acide azotique sur Al, **20**, 383. — Alcoolates d'aluminium, **20**, 457. — Combinaisons des sels halogénés d'aluminium avec quelques composés organiques (*Konowaloff*), **20**, 840.
- (AMALGAME D'). Action sur les alcools, **20**, 123.
- (BROMURE D'). Action sur le dibrométhane, **19**, 183. — L'action bromurante de $AlBr^3$ est due à sa propriété de créer des chaînes éthyliques, **19**, 184. — Combinaisons de $AlBr^3$ avec les matières organiques, **20**, 384.
- (CARBURE D'). Sa préparation par l'action du carbure de calcium sur l'alumine, **19**, 871.
- (CHLORURE D'). Action sur le chloral anhydre, **19**, 162, 260. — La faculté chlorurante ou bromurante de $AlCl^3$ tient à sa propriété de créer des chaînes éthyliques, **19**, 182, 183. — Neutralisation de $AlCl^3$, **20**, 694.
- (ISOAMYLATE D'). Prépar. Propr., **20**, 123, 457.
- (ISOPROPYLATE D'). Prépar. Propr., **20**, 123, 457.
- (PROPYLATE D'). Prépar. Propr., **20**, 457.
- AMALGAMES. Amalgame de tungstène, **19**, 213. — Amalgame de calcium, **19**, 1025. — Action de l'amalgame d'aluminium sur les alcools, **20**, 123.
- AMIDES. Action des alcalis sur les amides, **20**, 288. — Condensat. de l'aldéhyde salicylique avec les amides, **20**, 763.
- AMIDÉS (Composés). Nouveau procédé d'acétylation des composés amidés, **20**, 516.
- AMIDINES. Préparation de quelques amido-amidines (*Muttele*), **19**, 28, 519. — Prépar. Propr. de deux nitro-amidines (*Muttele*), **19**, 519. — Sur les amidines isomériques (*Walther*), **20**, 352.

AMIDON. Saccharification de l'amidon par l'amylase du malt (*Pottevin*), **19**, 734. — Nouvelle méthode de détermination de son poids moléculaire, **20**, 4. — Modes de préparation et propriétés de l'amidon soluble (*Wroblewski*), **20**, 302; (*Syniewski*), **20**, 367. — Comparaison des procédés de dosage de l'amidon (*Wiley et Krug*), **20**, 576.

AMIDOXIMES. Action de l'éther chloroformique sur ces corps, **20**, 913. — (Oxy-). Préparation de cette nouvelle classe de dérivés de l'hydroxylamine, **20**, 921.

AMINES. Oxydation des amines par les ferments du sol, **19**, 202. — Action des amines aromatiques sur l'anhydride diacétyltartrique, **20**, 30. — Transformat. des amines en phénols, **20**, 88. — Action du chlorure de soufre sur les amines aromat. (*Edinger*), **20**, 89, 472. — Action des amines sur l'aposafranine, **20**, 97. — Application de la méthode de Hinsberg pour séparer les amines primaires, secondaires et tertiaires (*Solonina*), **20**, 154. — Vitesse de réaction des amines grasses avec le bromure d'allyle, **20**, 197. — Action des éthers sur les amines aromat., **20**, 257. — Action des halogènes sur les amines grasses, **20**, 281. — Action du bromure d'o-xylylène sur les amines primaires, secondaires et tertiaires (*Scholtz*), **20**, 438, 597, 770; (*Partheil et Schumacher*), **20**, 518. — Action des amines sur les bromonitrobenzènes isomères, **20**, 517; — sur l'acétyluréthane, **20**, 702. — Emploi du bromure d'o-xylylène pour caractériser les amines (*Scholtz*) **20**, 772. — Action du chlorure de nitrosyle sur les amines de la série grasse, **20**, 915. — Action de l'eau régale sur les amines primaires de la série grasse, **20**, 916.

AMINOSULFONIQUE (Acide) [ou sulfamique]. Réclamation de priorité au sujet de la préparat. des acides aminosulfoniques aromat. libres (*Pnaf*), **20**, 740.

— (Acide *a-m*-XYLYL-). Prépr. Propr. sel de *a-m*-xylidine, **20**, 592.

AMMONIAQUE. Solubilité du gaz ammoniac dans l'eau (*Mallet*), **20**, 421. — Electrolyse de certains composés dissous dans l'ammoniaque liquéfiée (*Cady*), **20**, 583. — Solubilité du plomb dans l'ammoniaque aqueuse, **20**, 583. — Dessiccation du gaz ammoniac (*Baker*), **20**, 691. — Vitesse de dégagement de l'ammoniaque de sa solution (*Permenn*), **20**, 692.

— (ALDÉHYDATE D'). Schémas de constitution (*Delépine*), **19**, 15. — Transformat. par déshydratation en éthylidène-imine, **19**, 16. — Poids moléculaire, **19**, 18. — Chaleurs de formation et de combustion (*Delépine*), **19**, 19. — Transformations de l'aldéhydate d'ammoniac en dissolution dans l'eau (*de Forcrand*), **19**, 198. — Chaleur de dissolution (*Elagine*), **20**, 841, 842.

AMMONIUM. Capacité réactionnelle des sels d'ammonium organiques (*Tsch.*), **20**, 665, 769. — Dilatation des solutions de sels ammoniacaux, **20**, 692.

— (BROMOPLATINATE D'). Mode de préparat. **19**, 195.

— (CHLORURE D'). Sur les recherches de Baker relatives à la combinaison des gaz HCl et AzH³ secs et à la densité de vapeur du sel ammoniac sec (*Gutmann*), **20**, 308. — Densité de vapeur du chlorure d'ammonium (*Baker*), **20**, 691.

— (MALATE D'). Racémisation du malate acide, **20**, 457.

— (*d*-MENTHYLTRIMÉTHYL-). Iodure et hydrate, **20**, 675.

— (*l*-MENTHYLTRIMÉTHYL-). Iodure, triiodure et hydrate, **20**, 674.

— (MÉTASULFOANTIMONITE D'). Prépr. Propr., **19**, 670.

— (PEROXYDE D'). Prépr. Propr. Réactions, **20**, 498, 533.

— (SÉLÉNIURE D'). Prépr. Propr., **20**, 899.

— (SOD-). Son action sur le phosphore rouge, **19**, 935; — sur l'arsenic, **19**, 1025.

— (SULFOANTIMONITE D') NORMAL. Prépr. Propr., **19**, 670.

— (SULFURE D'). Action du sulfure jaune sur l'hydrate de chloral, **20**, 457.

— (TÉTRAMÉTHYL-). Propr. Constitution de l'iodobismuthate, **20**, 477.

— (TRIMÉTHYLPHÉNYL-). Propriétés de l'iododichlorure, **20**, 599.

— (*o*-XYLYLÉNEDIÉTHYL-). Bromure, chloraurate, chloroplatinate, **20**, 440.

— (*o*-XYLYLÉNEDIHÉSOBUTYL-). Bromure, chlorure, chloraurate, chloroplatinate, etc., **20**, 440.

— (*o*-XYLYLÉNEDITRIMÉTHYL-). Prépr. Propr., **20**, 518.

— (*o*-XYLYLÉNEMONOTRIÉTHYL-). Prépr., **20**, 518.

AMYLE (CYANACÉTATE D'). Action de l'éther orthoformique en prés. d'anhydride acétique, **19**, 437.

— (ETHOXYMÉTHYLÈNECYANACÉTATE D'). Prépr. Propr. Sel de Ba, **19**, 437.

— (FORMIATE D'). Action sur le sodium-cyanacétate d'éthyle, sur le cyanacétate d'amyle, **19**, 214.

— (FORMYLEYANACÉTATE D'). Prépr. Propr. des sels de Ba, Ag, **19**, 214.

— (PICRATE D'). Prépr. Propr. **20**, 709.

— (PYROCATECHINECARBONATE D'). Prépr. Propr. **20**, 553.

AMYLASE. Voy. DIASTASES.

ANALYSE. Nouveau procédé d'analyse des silicates, **19**, 180. — Analyse

des boues précipitées au cours de l'affinage électrolytique du cuivre (Hollard), **19**, 470. — Dosage de l'acide formique en prés. d'acide acétique et de corps organiques facilement oxydables (Leys), **19**, 472.

— Méthode de séparation des acides gras bibasiques provenant de l'oxydation des graisses (Bouveault), **19**, 564. — Recherche et séparation des terres, de la magnésie et de l'oxyde de manganèse, en prés. des acides formant avec ces bases des sels insolubles (Villiers), **19**, 675, 710.

— Recherche du Fe, Cr, Al, Ca, Ba, Sr, Mg, Mn en prés. des acides formant des sels insolubles avec ces métaux (Villiers), **19**, 712. — Séparation du cuivre et de l'antimoine (Lucas), **19**, 817. — Dosage du sélénium et du tellure, **20**, 4. — Dosage du phosphore dans l'acier (Mahon), **20**, 5. — Dosage du carbone dans les ferrochromes, **20**, 69.

— Dosage du soufre dans la houille, **20**, 63. — Dosage des groupes alcoylés liés à l'azote, **20**, 265. — Détermination des matières grasses contenues dans les tissus animaux, **20**, 266. — Dosage de l'acide phosphorique (Gladding), **20**, 430. — Comparaison des différents

procédés servant au dosage rapide de CO² et de CO, **20**, 432. — Méthodes analytiques pour la détermination du cuivre (Sostegni), **20**, 432. — Le plâtre de Paris dans l'analyse au chalumeau (Andrews), **20**, 433. — Séparation des oxydes du thorium et du cérium (Hintz et Weber), **20**, 453. — Dosage du phosphore dans les phosphures (Frauck), **20**, 454. — Dosage du chrome dans les alliages de fer et de chrome, **20**, 455. — Séparation qualitative des bases du 4^e groupe (sulfure d'ammonium), **20**, 500. — Séparation des sels de mercure et de bismuth (Vanino et Treubert), **20**, 501. — Dosages en prés. de l'acide chromique, **20**, 537. — Dosage du manganèse à l'état de sulfate et d'oxyde, **20**, 694. — Dosage de la potasse (Moore), **20**, 901. —

Dosage de l'acide borique (Gladding), **20**, 901. — Critique des divers procédés de dosage de l'acide borique (Montemartini), **20**, 902. — Cas spéciaux de dosage du soufre et de l'iode, **20**, 902. — Recherche analytique du bismuth et de la quinine, **20**, 903.

ANALYSE COLORIMÉTRIQUE. Dosage colorimétr. du cuivre (Lucas), **19**, 815. — Détermination colorimétr. de la fumée, **20**, 491.

ANALYSE ORGANIQUE. Combustion des subst. organiques par la voie humide (Phelps), **20**, 270, 638. — Simplification de l'analyse organique élémentaire (Dennstedt), **20**, 271, 637. — Dosage simultané du carbone et de l'azote par combustion dans le vide (Moerner), **20**, 495. — Méthode de Kopfer pour le dosage du carbone et de l'hydrogène (Dobbie et Lander), **20**, 537. — Sur l'analyse élémentaire des substances organiques (Guareschi et Grande), **20**, 904.

ANALYSE VOLUMÉTRIQUE. Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau (Lévy et Marboutin), **19**, 149. — Séparation et dosage de l'iode, du brome et du chlore (Carnot), **19**, 204. — Dosage de l'antimoine par voie volumétrique (Causse), **19**, 204. — Dosage volumétrique des glycérophosphates, **19**, 205, 458. — Méthode de dosage de l'oxyde de carbone dilué d'air (Arm. Gautier), **19**, 416. — Dosage du glucose par la méthode de Lehmann (Maquenne), **19**, 546, 926. — Dosage volumétrique de l'acide sulfurique combiné (Marboutin et Molinac), **19**, 713, 714. — Dosage volumétr. de l'éthanal (Rocques), **19**, 916. — Dosage volumétr. du tannin (Vignon), **19**, 923. — Analyse volumétr. en liqueur alcaline par un réducteur ferreux (Job), **19**, 1038. — Analyse volumétr. d'un mélange d'éthers phosphoriques acides et d'acide phosphorique (Cavalier), **19**, 1038. — Dosage volumétr. de l'éthanol et de l'acétate d'éthyle (Kouriloff), **20**, 112. — Dosage de l'azote dans les corps organiques par le procédé de Kjeldahl-Wilfarth (de Bohtlingk), **20**, 190. — Nouveau dosage volumétrique de l'acide urique (Taunichliffe et Rosenheim), **20**, 267. — Dosage volumétr. du glucose par le ferricyanure de potassium (Tarugi et Nichiotti), **20**, 268. — Dosage du saccharose dans le vin (Borntraeger), **20**, 268, 492. — Dosage de l'hydroxylamine et de l'hydrazine, **20**, 273. — Dosage volumétr. de

l'acide azoteux et autres corps oxydables par l'eau oxygénée (*Riegler*), **20**, 309, 587. — Dosage volumétr. du sodium (*Fenton*), **20**, 429. — Modification dans la méthode usuelle pour les essais d'argent, **20**, 430. — Détermination du phosphore (*Ohly*), **20**, 431. — Emploi du peroxyde de sodium dans l'analyse (*Glasser*), **20**, 431. — Modification au procédé de dosage volumétr. du cuivre par le cyanure de potassium (*Brearley*), **20**, 432, 433. — Dosage volumétr. du cuivre (*Garrigues*), **20**, 433. — Emploi de l'oxalate neutre de sodium dans les analyses volumétriques, **20**, 455. — Simplification de la méthode de Hopkins pour le dosage de l'acide urique (*Folin*), **20**, 625. — Voy. aussi ACIDIMÉTRIE, IDOMÉTRIE.

ANÉTHOL. Sur l'anéthol et ses isomères, **20**, 223.

ANHALONIDINE. Propr. Chlorhydrate, iodhydrate, chloraurate, **20**, 782.

ANHALONINE. Iodhydrate, chloraurate, dérivé nitrosé, etc., **20**, 782.

ANHYDRIDES. Formation des éthers à partir des anhydrides d'acides (*Wegscheider*), **20**, 5. — Action des anhydrides d'acides sur les acides et leurs sels (*Fittig*), **20**, 75. — Nouvelles méthodes de préparat. des combinais. anhydres (*Niemcewicz*), **20**, 258. — Anhydride d'un acide monobasique dérivé de l'acide cholique (*Seukowski*), **20**, 789.

ANILIDES. Prépar. Propr. d'une série d'anilides di-substituées, **20**, 220.

— Sels doubles des anilides avec le chlorure cuivreux et le bromure cuivreux, **20**, 282. — Action de l'anhydride acétique sur les anilides des acides libasiques, **20**, 385.

ANILIDOXIMES. Leur formation par l'action des hydroxylamines sur les imides chlorés (*Ley*), **20**, 442.

ANILINE. Action de $TiCl_4$ sur l'aniline pure, **19**, 190. — Son action sur les acides γ -cétoniques, **19**, 389. — Combinaisons avec divers sels oxygénés (*Tombeck*), **19**, 411. — Action du chlorure d'azote sur l'aniline (*Hentschel*), **20**, 90. — Réaction de l'aniline sur divers éthers d'acides gras bromés (*Bischoff*), **20**, 93. — Action sur l'acide dioxytartrique, **20**, 386; — sur la β -phénylhydroxylamine, **20**, 667; — sur l'acétylurthane, **20**, 702. — Action de divers oxydants sur l'aniline, **20**, 719. — Points de fusion et d'ébullition du chlorhydrate, **20**, 818.

— (BENZYL-DINITRO-). Prépar. Propr.

Réduction par Sn en liqueur acide, **19**, 520.

— (BENZYLIDÈNE-). Action sur les éthers des oxyacides non saturés, **20**, 653. — Condensation avec l'acide pyruvique, **20**, 654; — avec l'éther acétone-dicarbonique, **20**, 656; — avec l'acétylacétone et la benzoylacétone, **20**, 657.

— (DIÉTHYL-). Condensation avec le chlorure de phényloxanthranol en prés. de $AlCl_3$, **19**, 438. — Action sur l'anhydride o-sulfobenzoïque en prés. de $POCl_3$, **20**, 349.

— (DIMÉTHYL-). Voy. DIMÉTHYLANILINE.

— (MÉTHYL-). Action du chlorure d'azote, **20**, 90. — Prépar. du chlorhydrate cristallisé (*Scholl et Escalles*), **20**, 255. — Formation en partant de la diméthylaniline, **20**, 405. — Chlorhydrate, bromhydrate et iodhydrate (*Menschoutkine jun.*), **20**, 888.

— (p-NITRODIPROPYL-). Prépar. Propr. **20**, 517.

— (NITROSO-). Action du diazométhane, **20**, 351.

— (NITROSODIÉTHYL-). Action du diazométhane, **20**, 351.

— (TÉTRACHLOR-). Formation Propr. **20**, 402.

— (THIONYL-). Action sur la β -phénylhydroxylamine, **20**, 561.

— (THIONYL-p-AMIDODIÉTHYL-). Prépar. Propr. **20**, 871.

— (THIONYL-p-AMIDOMÉTHYLBENZYL-). Prépar. Propr., **20**, 871.

— (3-4-5-TRIBROM-). Propr. Chlorhydrate, bromhydrate, sulfate, action sur le chlorocarbonate d'éthyle, **20**, 469.

— (TRIBROMONITRO-). Prépar. Propr. de deux isomères, **20**, 470.

— (TRICHLOR-). Prépar. Propr. **20**, 90.

— (TRICHLOROMÉTHYL-). Prépar. Propr. **20**, 90. — Formation, **20**, 403.

— (XYLYLÈNEBIS-O-BROM-). Prépar. Propr. **20**, 770.

— (XYLYLÈNEBIS-O-CHLOR-). Prépar. Propr. **20**, 770.

ANILIQUE (Acide ANILIDOMALON-). Prépar. Prop. Ebullition prolongée avec HCl , **20**, 387.

ANISALDÉHYDE. Chaleurs de combustion et de formation, **19**, 173. — Condensation avec le diacétonitrile, **20**, 13.

— (Iodo-). Prépar. Propr. Phénylhydrazone, oxime, phénylimine, ébullition avec la potasse alcoolique, **20**, 880.

ANISALBENZYLPHÉNYLHYDRAZONE. Prépar., Propr. **20**, 101.

ANISÉNYLAMIDINE. Azotate, action du nitrite d'amyle sur le chlorhydrate, **20**, 165.

- ANISHYDRAMIDE.** Chaleurs de combustion et de formation, **19**, 173.
- o-ANISIDINE.** Dérives divers, **20**, 811.
- (**XYLYLÈNE-BIS-**). Propr., **20**, 770.
- p-ANISIDINE.** Action sur l'aposafranine, **20**, 98. — Condensat. avec le pipéronal, la vanilline et l'aldéhyde protocatéchique, **20**, 34. — Action de l'oxalate diéthylque sur la *p*-anisidine, **20**, 390.
- ANISINE.** Chaleurs de combustion et de formation, **19**, 174.
- ANISIQUE** (Acide 3-iod-). Prépar. Ethers méthylque et éthylique, **20**, 830.
- ANISOL** [ou phénate de méthyle]. Action de TiCl_4 , **19**, 190. — Action du chlorure d'allyle en prés. de AlCl_3 , **19**, 400. — Condensation avec le chlorure de phényloxanthranol en prés. de AlCl_3 , **19**, 438. — Action du tétrachlorure de tellure, **20**, 224. — Dérivés antimonisés, **20**, 225. — Action sur les chlorures de chloracétyle et de dichloracétyle en prés. de AlCl_3 , **20**, 290; — sur le bromure de bromacétyle en prés. de AlCl_3 , **20**, 291.
- (**2,4-DIION-**). Prépar. Propr., **20**, 860.
- (**o-ION-**). Prépar. Propr. du dichlorure et sa conversion spontanée en chloro-iodanisol, **20**, 811.
- (**IOZOSO-**). Prépar. Propr., Réduction en iodanisol, **20**, 812.
- (**IODYL-**). Prépar. Propr., **20**, 812.
- p-ANISYLMÉTHYLÉTONE.** Action de TeCl_4 , **20**, 225.
- ANTHRACÈNE** (**TOLYLMÉTHYL-**). Format. Propr., **20**, 346.
- ANTHRACOLLOL.** Action de l'acide azotique fumant, **20**, 26.
- (**z-NITRO-**). Prépar. Propr., Oxydation, réduction, **20**, 26.
- (**β-NITRO-**). Prépar. Propr., Réduction, **20**, 26.
- (**PSEUDONITRO-**). Prépar. Propr., Décomposition et isomérisation par l'eau bouillante, action de l'alcool absolu bouillant, **20**, 26.
- ANTHRANILIQUE** (Acide) [ou *o*-aminobenzoïque]. Fluorescence de cet acide, **20**, 816.
- ANTHRANOL** (**DIMÉTHYLAMIDO-**). Format. Propr., **19**, 597, 811.
- (**TOLYLMÉTHYL-**). Prépar. Propr., Oxydation à l'air, **20**, 345.
- ANTHRAQUINONE.** Chaleurs de combustion et de formation, **19**, 514.
- (**DI-MÉTHYLAMIDO-**). Format. Propr., **19**, 597, 811.
- (**3-DIMÉTHYLAMIDO-**). Format. Propr., **19**, 597, 811.
- ANTIMOINE.** Dosage volumétrique (*Gauss*), **19**, 204. — Séparation de l'antimoine et du cuivre (*Lucas*), **19**, 817. — Séparation de l'arsenic et de l'antimoine (*Piloty* et *Stock*), **20**, 68. — Séparation du tellure et de l'antimoine (*Muthmann* et *Schroeder*), **20**, 122.
- ANTIPYRINE.** Salicylates doubles de métal et d'antipyrine, **19**, 128. — Action de l'antipyrine sur le chlorhydrate de quinine, **20**, 287.
- ANTISEPSIE.** Relation entre les propriétés antiseptiques de la fumée de bois et sa teneur en aldéhydes grasses, **20**, 272. — Action de quelques subst. antiseptiques sur les ferments solubles, **20**, 960.
- APATITE.** Coefficient de solubilité dans l'eau pure et dans l'eau saturée d'acide carbonique (*Joffro*), **19**, 374.
- APIGÉNINE** (**ACÉTYLDISAZOBENZÈNE-**). Prépar. Propr., **20**, 873.
- APOHARMINE.** Mode de préparation, **20**, 108. — Picrate, chromate, oxydation par AzO^*H , **20**, 109.
- (**MÉTHYL-**). Propr. Chloroplatinate, **20**, 109.
- APOPHYLLÉNIQUE** (Acide **ÉTHYL-**). Prépar. Chloroplatinate, **20**, 37.
- APOSAFRANINE.** Action des amines grasses et aromatiques sur l'aposafranine, **20**, 97. — Chlorhydrate, **20**, 171.
- (**ANILIDO-**). Format. Structure, **20**, 172.
- (**DIMÉTHYL-**). Azotate, **20**, 171.
- (**MÉTHYLAMINO-**). Prépar. Propr., **20**, 97.
- (**PHÉNYL-**). Chlorhydrate, **20**, 171.
- APOSAFRANONE.** Prépar. Propr., **20**, 171.
- APPAREILS.** Appareil facilitant la séparation des principes organiques naturels (*Chabrière*), **19**, 100. — Nouvel uréomètre (*Chassevant*), **19**, 256. — Nouvelle trompe soufflante (*Bourcet* et *Berlemont*), **19**, 418, 479. — Régulateur de vide pour distillations sous pression réduite (*Auger*), **19**, 418, 731. — Appareil permettant d'obtenir des courants gazeux synchrones dans le dosage des gaz de l'atmosphère (*Marboutin* et *Pécoul*), **19**, 737, 819. — Appareils pour l'analyse électrolytique (*Riban*), **19**, 738. — Appareil de laboratoire pour la préparation du gaz d'éclairage au moyen des huiles légères de pétrole, **20**, 272. — Appareil commode pour la détermination des points d'ébullition des liquides peu volatils ou très volatils (*Jones*), **20**, 496. — Divers générateurs à gaz (*Richards*), **20**, 496. — Appareil pour l'extraction des liquides (*Wroblewski*), **20**, 496. — Thermorégulateur (*Friedrichs*), **20**, 496. — Appareil à mélanges (*van Rijn*), **20**, 496. — Une petite pipette (*Loczka*), **20**, 496. — Entonnoir

- permettant d'évaporer le liquide *Bosnjukovic*, **20**, 496. — Appareils gazométriques (*Bleier*), **20**, 528. — Spectroscope sans prismes ni réseaux (*Michelson*), **20**, 588. — Appareil à température constante (*Cady*), **20**, 588.
- ARABANE.** Sa présence dans les préparations de diastase de malt (*Wroblewski*), **20**, 189, 635; cette présence est contestée par Osborne, **20**, 636.
- ARGENT.** Modification de la méthode usuelle des essais d'argent (*Knorr*), **20**, 430.
- (AZOTATE D'). Action de l'acétylène, **19**, 35.
 - (BROMURES D') AMMONIACAUX. Prépar. Propr., **19**, 671.
 - (LACTATE D'). Action des iodures alcooliques, **20**, 701.
 - (MALATE D'). Action des iodures alcooliques, **20**, 701.
 - (PEROXYAZOTATE D'). Constitution, **19**, 31.
 - (SULFARSÉNITE D'). Préparation, **20**, 118.
 - (SULFATE D'). Décomposition par H²S sec, **19**, 193.
 - (SULFOANTIMONITES D'). Préparat. Propr. (*Pouget*), **19**, 32; (*Sommerland*), **20**, 118.
 - (SULFURE D'). Action de l'hydrogène sur Ag²S et réaction de H²S sur Ag, **19**, 1026.
- ARGININE.** Dedoublement par l'eau de baryte, constitution, **20**, 262. — Son abondance parmi les matières azotées contenues dans les semences des conifères, **20**, 633.
- ARGON.** Poids atomique (*Wilde*), **19**, 30. — Absence de l'argon dans la mat. colorante du sang, **19**, 672. — Végétation avec ou sans argon, **19**, 944. — L'argon dans la classification des éléments (*Ramsay*), **20**, 65. — Densité de l'argon (*Raileigh*), **20**, 418. — Pouvoir réfringent, **20**, 418. — Sa présence dans les gaz des thermes d'Abano, des suffioni de Toscane et des Apennins toscans, **20**, 574. — Réfraction de l'argon (*Ramsay* et *Travers*), **20**, 577.
- ARSENIC.** Action du sodammonium sur l'arsenic, **19**, 1025. — Combinaisons organiques sulfurées de l'arsenic, **20**, 13. — Séparation de l'arsenic et de l'antimoine, **20**, 68.
- (TRICHLORURE D'). Action sur l'acide thioacétique, **20**, 13. — Produit d'addition avec le disulfure d'acétyle, **20**, 14.
 - (TIMOTHÉE D'). Action sur l'acide thioacétique, **20**, 14.
- ARSÉNITES.** Action sur l'acide thioacétique, **20**, 14.
- ARSENIURES.** Action du protochlorure de soufre, **20**, 900.
- ARSÉNOMOLYBDATES SULFURÉS.** Prépar. des sels de Na, K, Am, Ba, **20**, 117.
- ASPARAGINE.** Identité cristallographique des asparagines dextrogyre et lévogyre, **19**, 36.
- (MÉTHYL-) [ou glutamine]. Prépar. Propr., Chlorhydrate, dérive cuivrique, **20**, 916.
- ASPARTIQUE (Acide MÉTHYL).** Prépar. Propr., Sel de Cu, transform. en acide α -méthylmalique, **20**, 917.
- ASSOCIATION.** Sur la théorie de l'association (*Jahn*), **20**, 578.
- ATMOSPHÈRE.** Voy. AIR ATMOSPHERIQUE.
- ATOMES.** La forme des atomes déduit du mode de cristallisation des éléments (*Addison*), **20**, 689.
- ATRANORINE** [ou acide atranorique de Paterno]. Dedoublement par l'éthanol à 150°, **20**, 110, 954. — Compos. Propr. Dedoublement par l'acide acétique, **20**, 953.
- ATROPINE.** Propriétés et constitution de l'iodobismuthate, **20**, 477. — Préparation Propr. de l'octo-iodure d'iodhydrate, **20**, 732. — Dosage volumétr. de l'atropine au moyen de l'octo-iodure, **20**, 733. — Prépar. Propr. Compos. des deux iodo-mercurates, **20**, 733. — Constitution des produits de dedoublement de l'atropine (*Willstaetter*), **20**, 82.
- AURINE (FORMOPYROGALL).** Préparat. Propr., **20**, 291.
- AZAMMONIUM (TRINITROPHÉNYLMÉTHYL).** Prépar. Propr. de l'hydrate, **20**, 722.
- AZAMMONIUMS.** Définition et modes de préparation, **20**, 721.
- AZÉLAÏQUE (Acide).** Etude thermique de cet acide et de ses sels de potassium, **19**, 301.
- AZÉLAÏQUE (Nitrile).** Préparat. Propr. Transform. en 1,9-diammonioride, **20**, 142.
- AZÉLAOL.** Prépar. Propr., **20**, 915.
- AZÉLAONE** [ou octométhylèneoctone]. Prépar. Propr. Dérivé bisulfurique, semicarbazone, oxydat. par MnO⁴K, réduction par le sodium et l'alcool bouillant, **20**, 914.
- AZOBENZÈNE (ALLYLAMINO).** Préparat. Propr. de la thio-urée correspondante, **20**, 872.
- (AMINO-). Prépar. Propr. de quelques dérivés, **20**, 871.
 - (BUTYLCHLORALAMINO-). Prépar. Propr., **20**, 871.

— (CHLORALAMINO-). Prépar. Propr. Conversion en acétaminoazobenzène, **20**, 871.

— (FORMYLAMINO-). Prépar. Propr., **20**, 872.

— (FUHFURYLIDÉNAMINO-). Prépar. Propr. **20**, 871.

— (*p*-PHÉNYLOXY-). Prépar. Propr., **20**, 477, 564.

— (SALICYLIDÉNAMINO-). Prépar. Propr., **20**, 871.

AZOCARBAMIDE (*m*-NITROPHÉNYL-). Propr., **20**, 727.

— (*p*-TOLYL-). Prépar. Propr. Action sur la benzaldéhyde en prés. de FeCl₃, **20**, 726.

m-AZODIMÉTHYLANILINE. Prépar. Propr. Iodométhylate, **20**, 156.

AZO-IMIDE [ou acide azothydrique]. Prépar. Propr. des sels alcalins et alcalino-terreux, **20** 535, 888.

AZOÏQUES (Composés). Produits d'addition avec l'acide benzènesulfonique, **20**, 35. — Réaction délicate pour déceler la présence des matières azoïques jaunes, **20**, 492. — Recherches sur les produits de réduction des combinaisons azoïques, **20**, 565.

AZO- α -NAPHTOL (ANILINE-). Éthérification, préparat. sels, oxydation, **20**, 96.

— (BROMOTOLUÈNE-). Prépar. Propr., **20**, 773.

— (OCTYLPHÉNYL-). Préparat. Propr., **20**, 545.

AZO- β -NAPHTOL (OCTYLPHÉNYL-). Prépar. Propr., **20**, 545.

AZONIUMS. Sur le changement de place des doubles liaisons orthoquinoidiques dans les azoniums (Kehrmann), **20**, 561.

AZOOPIANIQUE (Acide). Prépar. Propr. Action de la phénylhydrazine, de l'hydroxylamine, de l'anhydride acétique en prés. d'acétate de sodium, **20**, 43.

AZOPHÉNINE. Confirmation de la formule de structure que Fischer et Hepp ont assignée à ce corps (Hewitt et Stevenson), **20**, 774.

AZOPHÉNOL (BROMOTOLUÈNE-). Prépar. Propr. Dérivés divers, **20**, 773.

AZOSALICYLLIQUE (Acide BROMOTOLUÈNE-). Prépar. Propr. Éthers méthylique et éthylique, action sur l' α -naphthylamine, **20**, 773.

AZOTE. Fixation d'azote, sous l'influence de l'effluve électrique, sur les carbures acétyléniques, éthyloéniques et forméniques (Berthelot), **19**, 511; — sur l'oxyde de carbone en prés. d'hydrogène, **19**, 512; — sur les composés azotes, **19**, 639; — sur les alcools et dérivés éthers, **19**, 821; — sur les aldéhydes, **19**, 825;

— sur les acides organiques, **19**, 826. — Poids atomique de l'azote (Vézes), **19**, 937. — Dosage de l'azote dans les corps organiques par le procédé de Kjeldahl-Wilfarth (de Bohlingk), **20**, 190. — Densité de l'azote pur (Raileigh), **20**, 418. — Densité de l'azote et argon de l'air (Raileigh), **20**, 418. — Pouvoir réfringent de l'azote, **20**, 418. — Dosage simultané de l'azote et du carbone par combustion dans le vide (Moerner), **20**, 495. — Rapports qui existent entre l'azote trivalent et l'azote pentavalent (Lachmann), **20**, 531. — Réfraction de l'azote (Ramsay et Travers), **20**, 577. — Spectrochimie de l'azote (Brühl), **20**, 643, 644.

— (BIOXYDE D'). Absorption du bioxyde d'azote par les sels ferreux (Thomas), **19**, 343, 419. — Action de AzO sur les nitroparaffines, sur les cétones (Traube), **20**, 332.

— (CHLORURE D'). Préparation commune (Hentschel), **20**, 67. — Action sur l'aniline, la méthylaniline, la diméthylaniline, **20**, 90. — Produit final de l'action du chlorure d'azote sur la diméthylaniline, **20**, 402.

— (PEROXYDE D') [ou hypoazotide]. Action sur les alcools, **20**, 18, 19. — Conductibilité thermique, **20**, 382. — Action sur les mercure-alcoyles (Kunz), **20**, 859; — sur les nitrosophénols, **20**, 802.

— (PROTOXYDE D'). Densité de ce gaz (Raileigh), **20**, 418.

AZOTÉS (Composés). Action des oxydants sur quelques corps azotés, **19**, 480. — Fixation d'azote, sous l'influence de l'effluve électrique, sur les composés azotés (Berthelot), **19**, 669. — Synthèse de combinaisons azotées à l'aide de l'oxyde azotique (Traube), **20**, 331. — Composés azotés qui accompagnent l'acide humique dans la tourbe, **20**, 574.

AZOTEUX (Acide). Son dosage volumétrique par l'eau oxygénée (Riegler), **20**, 397, 587. — Action sur la camphoroxime (Angeli), **20**, 447.

AZOTEUX (Anhydride). Action sur les alcools, **20**, 18, 19; — sur les mercure-alcoyles (Kunz), **20**, 859.

AZOTHYDRIQUE (Acide). Voy. AZO-IMIDE.

AZOTIQUE (Acide). Décomposition par la lumière solaire (Berthelot), **19**, 1019; — par la chaleur à des températures peu élevées, **19**, 1022. — Réaction entre l'hydrogène libre et AzO³H, **19**, 1023. — Action de AzO³H sur l'aluminium, **20**, 383. — Conductibilité électrique à divers

degrés de dilution, **20**, 422. — Existence de divers hydrates définis, **20**, 422.

AZOTIQUE (Anhydride). Propriétés chimiques, **20**, 422.

AZOTITES. Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins du rhodium (*Joly*), **19**, 1031.

AZOTOLUÈNE (o-AMINO-). Condensat. avec diverses aldéhydes, **20**, 106.

AZOTURES. Préparation de l'azoture de calcium (*Férée*), **19**, 8. — Prépar. Propr. des azotures de Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, **20**, 535.

m-AZOXYBENZOÏQUE (Acide). Prépar. Propr., **20**, 391.

p-AZOXYBENZOÏQUE (Acide). Prépar. Propr. **20**, 394.

m-AZOXYDIMÉTHYLANILINE. Préparat. Propr., **20**, 155. — Iodométhylate, transposition par SO^{H}_2 , **20**, 156.

B

BACILLES et BACTÉRIES. Action de la bactérie du sorbose sur les alcools plurivalents (*Bertrand*), **19**, 259, 347, 371, 502. — Mucine vraie produite par un bacille fluorescent pathogène (*Lepierre*), **19**, 416. — Action de la bactérie du sorbose sur les sucres aldéhydiques (*Bertrand*), **19**, 947, 999. — Culture du bacillus denitrificans agilis, **20**, 190. — Décomposition de la fibrine par le streptococcus longus (*Emmerling*), **20**, 411. — Etude bactériologique de la fermentation de l'herbe fraîche, **20**, 413.

BARBATIQUE (Acide). Extract. Propr. Sels, éther éthylique, **20**, 950.

BARYUM. Recherches sur le baryum métallique (*Guntz*), **19**, 996.

— (AZOTURE DE). Prépar. Propr. **20**, 535.

— (CARRURE DE). Sa dissociation au four électrique, **19**, 409.

— (FERROCYANURE DOUBLE DE K ET DE). Description et analyse, **20**, 383.

— (ISOBUTYLSULFATE DE). Action de la chaleur sur ce sel, **20**, 124.

— (PHOSPHATE DE). Décomposition du phosphate monobarytique par l'eau à 100° , **19**, 749, 1026.

— (SULFURE DE). Propr. et cristallisation de BaS anhydre, **19**, 315.

BASES. Combinaisons des sels métalliques avec les bases homologues de l'aniline (*Tombeck*), **19**, 38. — Combinaisons mercuriques des bases organiques (*Pesci*), **20**, 89, 349. —

Combinaisons des sels métalliques avec la pyridine (*Pincusson*), **20**, 175; (*Reitzenstein*), **20**, 176. — Bases ammoniées du groupe de la morphine (*Vongerichten*), **20**, 176. — Tétraméthyluréidine, **20**, 217. — Iodobismuthates des bases ammoniées et des bases végétales (*Prescott*), **20**, 477. — Constitution de la base de Fischer obtenue par l'action de CH^{H}_2 sur l' α -méthylindol (*Brunner*), **20**, 604. — Bases à fonction alcoolique dérivées de la méthylamine, **20**, 610; — de l'éthylamine, **20**, 611. — Nouvelle base azotée de la chair de poisson, l'isocréatinine, **20**, 627. — Base résultant du dédoublement du produit de la réaction du diazométhane sur le trinitrobenzène symétrique, **20**, 670. — Bases résultant de l'action du méthanal sur la β -naphthylamine (*Morgan*), **20**, 865. — Base résultant de l'action de H^{O}_2 sur l'Az-éthylpipéridine, **20**, 880. — Voy. aussi ALCALOÏDES.

BECS DE GAZ. Brûleur Bunsen à l'acétylène, **20**, 65.

BÉNIQUE (Acide α -Bromo-). Prépar. Propr. Éther éthylique, **20**, 279. — (Acide α -ETHOXY-). Prépar. Propr., **20**, 279.

— (Acide α -OXY-). Prépar. Propr., **20**, 279.

BENZALBENZYLPHÉNYLHYDRAZONE (m-NITRO-). Prépar. Propr., **20**, 101.

— (o-OXY-). Prépar. Propr. Dérivé acétylé, **20**, 101.

BENZALDÉHYDE [ou benzène.méthylal]. Condensat. avec le diacétonitrile, **20**, 13; — avec la phénylacétone en prés. de soude étendue, **20**, 19; — avec le méthylloxalacétate d'éthyle, **20**, 320. — Réactions de la benzaldéhyde à l'état naissant (*Nef*), **20**, 371. — Action de l'éthylate de sodium ou de la potasse sur la benzaldéhyde, **20**, 373. — Réaction de Perkin, **20**, 373. — Condensation avec le cyanure d'o-cyanobenzyle, **20**, 724; — avec l'aldéhyde isobutylique, **20**, 746; — avec le phénol en prés. de SO^{H}_2 , **20**, 860; — avec la phénylacétone en prés. de HCl , **20**, 923; — avec la dibenzylcétone sous l'influence de HCl , **20**, 924. — (o-AMINO-). Condensat. avec le nitrométhane en prés. de ZnCl^{H} , **20**, 512. — Format. de sa phénylhydrazone, **20**, 943. — (p-AMINO-). Prépar. Propr. Hydrazone et ses dérivés acétylés, **20**, 31. — Condensat. avec l'aniline, **20**, 31. — Préparat. d'un dérivé nitré, **20**, 866. — Transformat. en p-oxybenzaldéhyde, **20**, 867.

- (ANHYDRO-*o*-AMINO-). Prépr. Propr. Dérivé acétylé, **20**, 512.
- (2,5-DICHLORO-). Dérivés divers; action sur AzH^2 et les amines, **20**, 339; — sur les phénols, **20**, 340.
- (DIODO-*p*-OXY). Prépr. Propr. Oxime, phénylhydrazone, *p*-crésylimine, etc., **20**, 850.
- (HOMO-*p*-OXY-). Préparat. des isomères *o* et *m*, **20**, 810.
- (*p*-ISOBUTYL-). Prépr. Propr. Nitration, **19**, 70.
- (*m*-MÉTHOXY-*p*-OXY-). Prépr. Propr., **20**, 810.
- (3-MÉTHYL-1-OXY-6-MÉTHOÉTHYL-) [ou *p*-thymotinaldéhyde]. Prépr. Propr., **20**, 810.
- (*o*-NITRO-). Action du peroxyde d'azote, **20**, 19. — Condensat. avec le nitrométhane, **20**, 512.
- (*m*-NITRO-). Condensat. avec le nitrométhane, **20**, 512.
- (*p*-NITRO-). Condensat. avec le diacétonitrile, **20**, 13. — Action du peroxyde d'azote, **20**, 19.
- (NITRO-*p*-OXY-). Prépr. Propr. **20**, 32.
- (*p*-OXY-). Nouvelle synthèse, **20**, 810.
- BENZALDÉHYDE-*o*-SULFONIQUE (Acide). Prépr. Propr. Sels de Na, Ba, phénylhydrazone, **20**, 341.
- (Acide *p*-NITRO-). Prépar. Propr. Réactions, **20**, 250.
- BENZALDOXIME. Points de fusion des deux modifications, **20**, 580.
- (BENZYL-*p*-OXY-). Propr. **20**, 229.
- (β -*m*-NITRO-). Propr. Transposit. moléculaire, **20**, 228.
- (*p*-NITRO-). Propr. **20**, 31.
- (*o*-SULFO-). Prépr. Propr. Sel de Na, **20**, 341.
- BENZAMIDE (BUTYRYL-). Propr. **20**, 283.
- (PROPIONYL-). Format. Propr. **20**, 283.
- BENZAMIDINE (AMIDOPHÉNYLÈNE). Prépr. Propr., **19**, 520.
- (BENZOYL-). Prépr. Propr. Dédoublement par HCl, **20**, 33.
- (HYDRAZINEBENZOYL-). Prépr. Propr., **20**, 33.
- (MÉTHYL-). Prépr. Propr. du chlorhydrate, **20**, 731.
- (MÉTHYLPHÉNYLHYDRAZINEBENZOYL-). Prépr. Propr., **20**, 33.
- (*p*-NITRO-). Prépr. Propr., **20**, 151.
- (PHÉNYLBENZOYL-). Prépr. Propr., **20**, 33.
- (PHÉNYLHYDRAZINEBENZOYL-). Prépr. Propr., **20**, 33.
- BENZAMIDOSULFONIQUE (Acide). Sels de Am, Ba, K, **20**, 551.
- BENZANILIDOSULFONIQUE (Acide). Sels d'aniline, de Ba, Am, K, Cd, etc., **20**, 551.

- BENZÈNE. Combinaison avec l'anhydride phosphorique, **19**, 317. — Action de l'hexachloréthane, du pentachloréthane et du tétrachloréthane sur le benzène en prés. de $AlCl^3$, **19**, 435, 554, 557. — Condensat. avec le dichlorure d'*o*-xylène en prés. de $AlCl^3$, **19**, 437; — avec le dibromure d'*o*-xylène en prés. de $AlBr^3$, **19**, 741. — Recherches sur la série des chlorobromophènes (Thomas), **19**, 948. — Action de l'anhydride pyrotétrique sur le benzène en prés. de $AlCl^3$, **19**, 995. — Action du chlorure de tétrazodiphényle sur le benzène, **20**, 158. — Combinaison avec l'anhydride homophthalique en prés. de $AlCl^3$, **20**, 395. — Action du brome sur le benzène, **20**, 508. — Benzène, acide acétique et eau, **20**, 591. — Solutions solides de benzène dans le phénol (Bruni), **20**, 833; — de pipéridine dans le benzène, **20**, 833. — Quelques propriétés de l'anneau benzénique (Menschoutkine), **20**, 857.
- (*p*-ACÉTYLISOBUTYL-). Prépr. Propr. Réactions diverses, **19**, 73.
- (AMIDOAZIMIDO-). Action de l'acide azoteux, dérivés divers, **20**, 159.
- (AZIMIDO-). Chlorures d'acétones et *o*-dicétones dérivées de l'azimido-benzène, **20**, 860.
- (*p*-BROMOCHLORO-). Prépar. Propr., **19**, 801.
- (BROMONITRO-). Action des amines sur les trois isomères, **20**, 517.
- (*p*-BROMONITROSO-). Action de SO^2H^2 , **20**, 664.
- (CHLORO-). Action du brome en prés. de $AlCl^3$, **19**, 801.
- (*o*-CHLOROBROMO-). Prépar. Propr., **20**, 509.
- (*p*-CHLORO-iodo-). Format. par décomposit. spontanée de l'iodochlorure de phényle, **20**, 593.
- (CHLOROTRIBROMO-) SYMÉTR. Format. Propr., **20**, 22.
- (*p*-DIAMINOTÉTRAÉTHYL-). Prépar. Propr. Oxydation au moyen de $FeCl^3$, **20**, 807.
- (*o*-DIBENZYL-). Prépar. Propr., **19**, 741.
- (1,4-DIBROMO-). Action de $FeCl^3$, **19**, 675.
- (DICHLORODIMÉTHOXY-). Prépr. Propr. de l'oxyde du dibenzoate, **20**, 712. — Action du méthylate de sodium, de l'isoamylamine, **20**, 713; — de la diisoamylamine, de la phénylhydrazine, **20**, 714.
- (DIFORMAZYL-). Format. Propr., **20**, 477, 564. — Constitution, **20**, 565.
- (DIHYDRO-) [ou hexastèrène de Markownikoff]. Prépr. Propr. de deux isomères, **20**, 855.

- (DIISOBUTYL-). Prépr. Propr., **19**, 72. — Dérivé dinitré, **19**, 73.
- (DIMÉTHYL-1.4-ÉTHYL-2-). Prépr. **19**, 888. — Propr. Action du brome en prés. de AlBr_3 , **19**, 889.
- (DIMÉTHYL-1.3-PSEUDOBUTYL-). Prépr. Action du brome en prés. de AlBr_3 , **19**, 889.
- (o-DI-*p*-XYLYL-). Prépr. Propr. **19**, 741.
- (HEXABROMURE DE). Action des alcalis en solut. alcoolique, réduction par H naissant, **20**, 508.
- (HEXAÉTHYL-). Propr. Poids molécul. Conversion en *p*-dibromotétréthylbenzène, en dinitrotétréthylbenzène, **20**, 807.
- (HEXAHYDRO-). Structure de cet hydrocarbure (*Kijner*), **20**, 248.
- (α -HEXAMÉTHYLTRIAMIDO-). Prépar. Propr., **20**, 256.
- (ISOBUTÉNYL-) [ou méthyl-2-phényl-3-propène-2]. Format. Propr., **20**, 747.
- (ISOBUTYL-). Prépr. Propr., **19**, 72.
- (MÉTHYLÈNHEXAHYDRO-). Format. **20**, 557.
- (*p*-MÉTHYLOCTYL-). Voy. TOLUÈNE (*p*-OCTYL-).
- (NITROFORMAZYL-). Propr. des isomères, *o*, *m*, *p*, **20**, 776.
- (NITRO-*p*-MÉTHOXYFORMAZYL-). Prépr. Propr. Conversion en chlorure de *p*-nitro-*p*-méthoxytriphényltétrazolum, en chlorure de *p*-nitro-*p*-oxytriphényltétrazolum, **20**, 476.
- (*p*-NITRO-*p*-OXYFORMAZYL-). Prépr. Propr. **20**, 476.
- (NITROSO-). Action du diazométhane sur ce corps, **20**, 95, 251, 351; — sur ses dérivés de substitution, **20**, 509. — Constantes optiques et constitution, **20**, 644. — Action de l'acide sulfurique concentré, **20**, 662.
- (PENTACHLOROBROMO-). Prépr. Propr., **19**, 675.
- (*p*-PHÉNYLFORMAZYL-) [ou formazyl-diphényle]. Prépr. Propr., **20**, 564.
- (o-TOLYLFORMAZYL-). Propr., **20**, 776.
- (TRIAMINO-) SYMÉTR. Prépar. Transform. par hydrolyse en phloroglucine, dérivé triacétylé, **20**, 758.
- (1.2.4-TRIBROMO-3.5-DINITRO-). Action de l'éthylate de sodium, **20**, 470.
- (1.2.4-TRIMÉTHYL-5-VINYL-). Prépr. Propr. Polymères, bromure, **20**, 763.
- (TRINITRO-) SYMÉTR. Action du diazométhane, **20**, 663.
- (TRINITROCHLORO-) [ou chlorure de picryle]. Action du diazométhane, **20**, 670. — Action sur l'éthylate, le propylate, l'isoamylate et le benzyllate de sodium, **20**, 700.
- (XYLYLFORMAZYL-). Propr. **20**, 776.
- BENZÈNESULFANILIDE (ACÉTYL-). Prépr. Propr., **20**, 230.
- (BENZOYL-). Prépr. Propr., **20**, 230.
- (BUTYRYL-). Prépr. Propr., **20**, 230.
- (FORMYL-). Propr., **20**, 230.
- (PROPIONYL-). Prépr. Propr., **20**, 230.
- BENZÈNESULFINIQUE (Acide). Produits d'addition avec les azoïques et les diazoïques, **20**, 35. — Action sur le tétraméthyl-diaminobenzhydrol, **20**, 145. — Action sur les diazoxydes, les diazocyanures et les corps diazoamidés, **20**, 562.
- BENZÈNESULFO- α -NAPHTALIDE. Propr., **20**, 230.
- (BENZOYL-). Propr., **20**, 230.
- BENZÈNESULFO- β -NAPHTALIDE. Propr., **20**, 230.
- (BENZOYL-). Propr., **20**, 230.
- BENZÈNESULFONIQUE (Acide). Prépar. Propr. des sels de Na, K, Am, Li, bromure, **20**, 220.
- (Acide Éthoxy-). Format. Amide, **20**, 704.
- (Acide o-Méthoxy-). Format. Amide, chlorure, **20**, 703.
- (Acide Nitro-*p*-Méthoxy-). Prépr., **20**, 704.
- BENZÈNETÉTRACARBONIQUE - 2.3.5.6 (Acide PHÉNYL-1-). Prépar. Propr. Sels, éthers méthylique et benzylrique, anhydride, **20**, 342.
- BENZÈNETHIOL (o-AMINO-). Action des cétones et des acides α -bromés, **20**, 254.
- BENZÉNYLAMIDOXIME. Action de l'éther chlorofumérique en prés. d'éthylate de sodium, **20**, 914.
- BENZÉNYLANILIDOXIME. Prépr. Propr. Action du chlorure de benzyle, **20**, 442; — du chlorure de diazobenzène, **20**, 443.
- BENZÉNYLBENZYLOXAMIDEPHÉNYLAMINE. Prépr. Propr., Dérivé cuivrique, **20**, 442.
- BENZÉNYL-*p*-CHLORANILIDOXIME. Prépr. Propr. **20**, 442.
- BENZÉNYLHYDRAZIDINE. Picrate, action de AzO^3Na en prés. d'un acide, **20**, 117.
- (BENZOYL-). Dichlorhydrate, chloraurate, conversion en diphényltriazol, **20**, 147.
- (DI-*p*-NITRO-). Propr. Azotate, **20**, 151.
- (*p*-NITRO-). Prépr. Propr. Picrat, **20**, 151.
- BENZÉNYL-o-NITRANILIDOXIME. Prépr. Propr., **20**, 442.
- BENZÉNYLOXYAMIDOXIME. Prépr. Propr. Sol de Cu, dédoublement par l'anhydride acétique, **20**, 922.
- BENZÉNYL-o-TOLUIDOXIME. Prépr. Propr., **20**, 442.

BENZHYDROL [ou diphenylcarbinol]. Action de la chaleur sur le benzhydryol et sur son éther (*Nef*), **20**, 370. — Action du benzhydryol sur les *p*-quinones et les combinaisons *p*-quinoidiques (*Moehlan*), **20**, 933.

— (TÉTRAMÉTHYLDIAMINO-). Action de l'acide benzènesulfonique, **20**, 145.

BENZILE-O-CARBOXYLIQUE (Acide) [ou diphenyl-1.2-éthanedioneméthyl-ique]. Particularités observées dans la fusibilité des variétés blanche et jaune (*Soch*), **20**, 709.

BENZILIQUE (Acide). Sa dissociation dans diverses circonstances (*Nef*), **20**, 370.

α-BENZILMONOXIME. Transposition moléculaire, **20**, 32.

BENZIMIDAZOL. Formation et propriétés des combineurs azimidiqes des benzimidazols, **20**, 405.

— (*o*-AMIDOPHÉNYL-). Prép. Propr. de quelques *o*-amido-imidazols appartenant au type du (3'-*o*-amidophényl)benzimidazol, **20**, 259.

— (Az-*m*-DIMÉTHYL-). Prép. Propr. Chlorhydrate, **20**, 256.

BENZIMIDO-ÉTHYLIQUE (Ether). Chloromercurate, dérivés acétylé, propionylé, benzoylé, etc., **20**, 283.

BENZIMIDO-ISOBUTYLIQUE (Ether). Prép. Propr. Dérivé benzoylé, **20**, 283.

BENZIMIDO-MÉTHYLIQUE (Ether). Picrate, dérivé benzoylé, etc., **20**, 283.

BENZIMIDO-PROPYLIQUE (Ether). Propr. Chlorhydrate, picrate, dérivés acétylé et benzoylé, **20**, 283.

BENZISOTIAZOL. Ébullition avec la phénylhydrazine, avec l'hydraté d'hydrazine, **20**, 343.

BENZOÏNE. Théorie des condensations de la benzoïne (*Nef*), **20**, 373. — Condensat. avec la phényléthylène-diamine, **20**, 721.

BENZOÏQUE (Acide). Éthérification des acides benzoïques di-*o*-substitués au moyen du diazométhane, **20**, 513.

— (Acide ACÉTYL-*o*-AMIDO-). Prép. Propr., **20**, 469.

— (Acide AMINO-*p*-TOLUYL-*o*-). Prép. Propr. Chlorhydrate, sel de Ag, **20**, 348.

— (Acide DIÉTHYLAMIDOBENZOYL-). Propr. Réduction par Zn + NaOH, **19**, 830. — Condensation par SO³H² en 3-diéthylamidoanthraquinone, **19**, 831.

— (Ac. DIÉTHYLAMIDO-*m*-OXYBENZOYL-). Préparat. Propr. Réduction par Zn + KOH, **19**, 830.

— (Acide 3.5-DIMÉTHYL-). Voy. MÉTILYLIQUE (Acide).

— (Acide DIMÉTHYLAMIDOBENZOYL-). Condensat. par SO³H² en 3-diméthylamidoanthraquinone, **19**, 506,

831. — Réduction en diméthylamidomonophénylphtalide, en acide diméthylamidobenzylbenzoïque, **19**, 597, 830. — Propriétés de l'acide, distillat. sèche du sel de Ba, combinaison phénylhydrazinique, **19**, 830.

— (Acide DIMÉTHYLAMIDOBENZYL-). Format. Propr., **19**, 597, 830. — Condensat. par SO³H² en diméthylamidoanthranol, **19**, 597, 831.

— (Acide *o*-DIMÉTHYLBENZOYL-). Prép. Propr., **19**, 596.

— (Acide *m*-DIMÉTHYLBENZOYL-). Prép. Propr., **19**, 596.

— (Acide *p*-ISOBUTYL-). Prép. Propr. Dérivé dinitré, **19**, 71.

— (Acide *o*-MÉTHOXY-SULFAMIDO-). Fusion avec la potasse (*Walker*), **20**, 467; (*Bromwell*), **20**, 475. — Action de HCl en vase clos à 160°, **20**, 468. — Prép. Propr., **20**, 475.

— (Acide *p*-MÉTHOXY-*o*-SULFO-). Prép. Propr. Sels, **20**, 552.

— (Acide *o*-MÉTHYLOLHEXAHYDRO-). Format. Synthèse par réduction du phtalide, propriétés, éthers méthyl-ique et éthylique, oxydation par MnO⁴K, **20**, 557.

— (Acide Nitro-). Séparation des acides *o*-nitré et *m*-nitré, **19**, 414.

— Action du chloroforme et des alcalis sur les acides nitrobenzoïques, **20**, 394.

— (Acide 4-NITRO-2-ACÉTAMINO-). Prép. Propr. Sels de Na, Ag, éther éthylique, **20**, 469.

— (Acide 4-NITRO-2-AMIDO-). Prép. Propr. Sels, éthers méthyl-ique et éthylique, **20**, 469.

— (Acide Nitro-ÉTHYLAMIDO-). Prép. Propr. Ether éthylique, **20**, 469.

— (Acide Nitro-*p*-TOLUYL-*o*-). Prép. Propr. Sel de Ba, éther éthylique, chlorure, amide, anhydride de l'acide et anhydride mixte, **20**, 348.

— (Acide *o*-OXY-SULFAMIDO-). Prép. Propr. Sels, **20**, 467.

— (Acide *p*-PHÉNYLSULFONE-). Prép. Propr. Sels, chlorure, amide, anilide, action du chlorure sur le benzène en prés. de AlCl³, **20**, 519.

— (Acide *o*-SULFO-). Etude des dichlorures isomériques dérivés de l'acide : préparation et propriétés des isomères symétrique ou stable et dissymétrique ou instable, leurs caractères tautomériques et leurs réactions avec AzH³, avec l'aniline, avec l'éthanol, avec le phénol, **20**, 754; leur condensation avec le benzène en prés. de AlCl³ et leur réduction par Zn + HCl, **20**, 755.

— (Acide TÉTRAHYDROFURFURANEDI-). Prép. Propr. Sel de Ba, **20**, 723.

- (Acide *p*-TOLUYL-*o*-). Prép. Propr. Sel de Ba, éther méthylique, chlorure et réactions diverses, **20**, 347.
- Anhydride mixte, **20**, 348.
- (Acide TRIBROMO-) SYMÉTR. Préparation en partant de la tribromaniline symétrique, **20**, 22.
- (Acide TRINITRO-*p*-TOLUYL-*o*-). Prép. Propr. Sel de Ba, **20**, 348.
- (Acide *o*-XYLYLÈNE-BIS-AMINO-). Prép. Propr. Sels, **20**, 597.
- BENZOÏQUE (Anhydride *o*-SULFO-). Action sur la diméthylaniline et sur la diéthylaniline en prés. de POCl_3 , **20**, 349. — Prép. Propr. Action des phénols, **20**, 550. — Action de AzH_3 et des amines aromatiques, phénylimide, **20**, 551.
- BENZONITRILE [ou cyanure de phényle]. Combinaison avec Cu^+Cl^- , **19**, 786.
- BENZOPHÉNONE. Sa réduction en diphenylméthane, **20**, 762. — Sulfonation, **20**, 813. — Quelques dérivés, **20**, 814.
- (BENZYLIMINO-). Prép. Propr., **20**, 231.
- (DIMÉTHYL-*p*-AMINO-). Format. Propr., **19**, 830.
- (HEXACHLORURE DE). Prép. Propr. Réduction par la poudre de zinc, **20**, 814. — Action de la soude alcoolique, dérivés nitré et sulfoné, **20**, 815.
- (HEXAHYDRO-). Réactions et constitution des oximes α et β , **20**, 253.
- (ISOPROPYL-). Prép. Propr. Réduction par le sodium et l'éthanol, **20**, 762.
- (5-NITRO-2-AMINO-). Prép. Propr., **20**, 819.
- (5-NITRO-2-CHLORO-). Prép. Propr., **20**, 819.
- (5-NITRO-2-OXY-). Prép. Propr., **20**, 819.
- (PENTA-OXY-). Prép. Constitution de deux isomères, **20**, 81.
- (TÉTRAMÉTHYLDIAMINO-). Préparat. Propr. des dérivés dinitre et dibromé, **19**, 609.
- (TÉTRA-OXY-). Prép. Propr., **20**, 82.
- (TRICHLORO-). Format, **20**, 815.
- (TRICHLORONITRO-). Format. Propr., **20**, 815.
- BENZOPHÉNONEDISULFONIQUE (Acide). Prép. Propr. du chlorure, de la sulfamide, de la sulfanilide, de la sulfopiperidine, **20**, 814.
- BENZO-*p*-THIAZINE (CÉTODIHYDRO-). Modes de préparat. Constitution, **20**, 254.
- BENZO-*p*-TOLUIDISULFONIQUE (Acide). Sels de *p*-toluidine, de Ba, K, etc., **20**, 551.
- BENZOYLACÉTYLE (OXYDE DE) [ou anhydride benzoylacétique]. Format.
- Conversion par AzOH en acides acétique et benzoïque, **20**, 372.
- (PEROXYDE DE). Production, **20**, 371. — Prép. Purificat. Propr. Décomposition, **20**, 372.
- (PEROXYDE de *m*-NITRO-). Prép. Propr., **20**, 372.
- BENZOYLE (PEROXYDE DE). Prép. Propr., **20**, 372.
- BENZOYLHYDRAZIDE. Action sur le glucose, **20**, 387.
- BENZYLAMINE. Action du chlorure benzènesulfonique en présence de KOH , **20**, 151. — Action sur les éthers acétylacétique et benzoylacétique, sur l'acétophénone, sur la benzophénone, **20**, 230.
- (BENZOYLBENZÈNESULFONE-). Prép. Propr., **20**, 155.
- (DIBENZÈNESULFONE-). Prép. Propr. Dédoublément par HCl , **20**, 151.
- BENZYLAMINECARBONIQUE (Acide *o*-METHYL-). Propr. Sels de Na, Ag, chloroplatinate, picrate, amide, réduction par le sodium, **20**, 556.
- (Acide HEXAHYDRO-*o*-DIÉTHYL-). Isomères *cis* et *trans*; chlorurate, picrate et éther éthylique de l'acide *trans*, produits de réduction non azotés, **20**, 556.
- BENZYLE (*o*-CYANO-). Condensation du cyanure d'*o*-cyanobenzyle avec la benzaldéhyde, **20**, 721.
- (CYANURE DE). Combinaison avec Cu^+Cl^- , **19**, 787.
- (*p*-ISOBUTYL-). Prépar. Propr. de l'acétate et de son dérivé dinitr., **19**, 69.
- (PHÉNYSULFONHYDROXAMATE DE). Prép. Propr. Dérivé nitrosé, **20**, 32.
- (PICRATE DE). Prép. Propr., **20**, 70.
- BENZYLIDÉNAZONE (*o*-AMINO-). Prép. Propr. Chlorhydrate, **20**, 343.
- BENZYLIDÈNE DIACÉTATE DE. Prép. Propr., **20**, 371. — Transformat. en acide cinnamique par l'acide acétique et l'acétate de sodium, **20**, 373.
- 2,5-DICHLORO-). Prép. Propr. du dinaphtolate, **20**, 339; — du dichlorure, **20**, 310.
- BENZYLIDÈNEDIHSONITRAMINE. Prépar. Propr. Sels, éthers diméthylique et diéthylique, **20**, 333.
- BENZYLIQUE (Alcool) *benzeneméthylol*. Action du peroxyde d'azote, **20**, 49.
- Alcool *p*-ISOBUTYL-). Prép. Propr., **19**, 68. — Transformat. en acide dinitro-*p*-isobutylbenzoïque, **19**, 69.
- BENZYLISONITRAMINE (*p*-NITRO-). Prép. Éthérifiant, par CH_3I : formation de deux éthers méthyliques isomériques, dédoublément par N^+OH^- , **20**, 600.
- BENZYLNITRAMINE (*p*-NITRO-). Prép. Propr. Sels, éther méthylique azoté.

- éther méthylique oxygéné, dédoublement de la nitramine par SO^4H^2 , **20**, 600.
- BENZYLPHOSPHINIQUE (Acide).** Ether diphenylique, **20**, 615.
- BENZYSULTONE.** Nouveau mode de préparation, propriétés, conversion par l'hydrate de baryum en acide o-oxybenzylsulfonique, dérivés bromé et nitre, **20**, 808.
- BETTERAVE.** Quelques éléments rares des salins de betteraves, **20**, 536. Substance résineuse du jus de betteraves, **20**, 631.
- BEURRE DE VACHE.** Présence du glucose dans le beurre, **20**, 576.
- BIBLIOGRAPHIE.** *Ch. Friedel*: Deuxième supplément au Dictionnaire de chimie pure et appliquée de Ad. Würtz, **19**, 160. — *A. Béhal*: Traité de chimie organique d'après les théories modernes, **19**, 205. — *A. Fernbach*: Annales de la Brasserie et de la Distillerie, **19**, 208. — *H. Dufet*: Recueil de données numériques (Optique), **19**, 864.
- BIBLIOTHÈQUE.** Ouvrages offerts à la bibliothèque: **19**, 5, 50, 130, 164, 210, 258, 370, 417, 431, 481, 482, 545, 593, 674, 737, 946, 947, 993.
- BILE.** Sur un produit de dédoublement de la matière colorante de la bile (*Küster*), **20**, 410. — Nouveau groupe d'acides sulfo-conjugués de la bile (*Hammarsten*), **20**, 686. — Influence de la bile et des sels biliaires sur la protéolyse pancréatique, **20**, 792.
- BILIVERDIQUE (Acide).** Prépar. Propr. Composition, **20**, 411.
- BISCAMPHANONAZINE.** Prépar. Propr. Identité avec l'azocamphane d'Angeli, **20**, 49.
- BISMUTH.** Séparation des sels de bismuth et de mercure, **20**, 501. — Recherche analytique du bismuth, **20**, 903.
- (AZOTATE DE). Sa décomposition hydrolytique, **20**, 835.
- (OXYDE DE). Réduction par le carbure de calcium, **20**, 871.
- BISMUTH-DIPHÉNYLE (Iodure DE).** Prépar. Propr., **20**, 227.
- BISMUTH-TRIANYLE.** Prépar. Propr. Chlorure, bromure, **20**, 228.
- BISMUTH-TRICUMYLE.** Prépar. Propr. Chlorure, bromure, **20**, 228.
- BISMUTH-TRIPHÉNÉTHYLE.** Prépar. Propr. **20**, 228.
- BISMUTH-TRIPHÉNYLE.** Action de l'iode, décomposition par le mélange de AzO^4H^2 et de SO^4H^2 , **20**, 227.
- (DICHLORURE DE). Action de KI, d'un mélange d'acides azotique et sulfurique, **20**, 227.
- BISMUTH-TRITOLYLE.** Prépar. Propr. Dichlorure, dibromure, azotate, **20**, 227.
- BI-MUTH-TRIXYLE.** Prépar. Propr. Chlorure, bromure, **20**, 228.
- BIURET.** Sur le biuret et ses réactions, **20**, 335. — Nouveau procédé de préparation, sels de K, Na, Hg, Cu, etc., et réaction biurétique (*Schiff*), **20**, 435.
- (MÉTHYL-). Format. Propr. Dérivé nitrosé, **20**, 217.
- BLEU DE DINITRODIMÉTHYLLIGNONE.** Prépar., **20**, 620.
- D'HEXAMÉTHYLLIGNONE. Propriétés du leucodérivé, **20**, 620.
- DE MÉTHYLÉNELIGNONE. Prépar., **20**, 620.
- DE NIL. Sa structure et sa relation avec le bleu Meldola, **20**, 874.
- DE TUNGSTÈNE. Production d'un bleu de tungstène provenant de la réaction de tungstates au feu de cuisson de la porcelaine, dans une atmosphère réductrice, **19**, 737, 793.
- BOIS DE GOUPIA TOMENTOSA.** Composés volatils extraits de ce bois, **20**, 621.
- BORACITE.** Recherches sur les boracites iodées (*Allaire*), **19**, 1025.
- BORATES.** Action de CO^2 sur les borates solubles, **20**, 693.
- BORIQUE (Acide).** Dosage de cet acide (*Gladding*), **20**, 901. — Critique des divers procédés de dosage (*Montemartini*), **20**, 902.
- BORNÉOL.** Pouvoir rotatoire des éthers du bornéol, **20**, 890.
- BORNYLAMINE.** Prépar. Propr. de deux isomères; leur séparation et constantes physiques de quelques-uns de leurs dérivés (*Forster*), **20**, 829.
- BROME.** Séparation et distillation du brome d'un mélange de chlorure et de bromure alcalins, **19**, 43. — Séparation et dosage par voie directe du chlore et du brome contenus dans un mélange de sels alcalins, **19**, 44. — Emploi de la fluorescéine pour la recherche de traces de brome dans un mélange salin (*Baubygn*), **19**, 44. — Séparation et dosage du brome, de l'iode et du chlore (*Carnot*), **19**, 204, 253. — Combinaison avec l'hydrogène sous l'influence de la lumière à haute température, **20**, 421. — Présence du brome dans la glande thyroïde, **20**, 959.
- BROMOFORME.** Sa décomposition par la potasse aqueuse, **19**, 112. — Action du brome en présence de AlBr^3 , **19**, 179.

BROMURATION. Bromuration de la morphine, **19**, 707; — des phénols en prés. de AlBr_3 , **19**, 756; — des diphenols en prés. de AlBr_3 , **19**, 759. — Bromuration en prés. de AlCl_3 , **19**, 801; — en prés. de AlBr_3 , **19**, 803, 805, 807. — Bromuration du benzène, **20**, 508; — des alcoylphthalimides, **20**, 769.

BROMURES. Action du sodiummalonate d'éthyle sur les bromures $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, **20**, 648, 912. — Action de la poudre de zinc sur les dibromures $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2$ en solutions alcooliques, **20**, 900.

BRUN BISMARCK Recherches sur sa composition, **20**, 157.

BUTANAL-4 (MÉTHYL-2-) [ou valéral, ou isovaléraldéhyde]. Condensation avec l'acide cyanacétique, **20**, 745. — Réaction avec l'aldéhyde isobutylique, **20**, 749.

BUTANE (CHLORO-1-NITRO-2-). Prép. Propr., **19**, 413.

— (2,3-DIBROMO-2-MÉTHYL-) [ou bromure de triméthyléthylène]. Action sur le sodiummalonate d'éthyle, **20**, 649.

— (2,3-DIMÉTHYL-) [ou diisopropyle]. Dérivés bromés, **20**, 310. — Sa présence dans l'éther de pétrole de Bakou, **20**, 741.

— (2,3-DIMÉTHYL-1,2,3,4-TÉTRABROMO-). Prép. Propr., **20**, 310.

— (2-MÉTHYL-3-AMINO-) [ou α -pentylamine]. Prép. Propr. Sels, hydrate, **20**, 657.

BUTANEDINITRILE [ou dicyanure d'éthylène]. Combinaison avec le chlorure cuivreux, **19**, 786.

BUTANEDIOL-3,4 (MÉTHYL-2-PHÉNYL-4-) [ou phénylisopropyléthylèneglycol]. Prépar. Propr. Transformation par MnO^+K en isopropylphénylcétone, **20**, 746. — Action de SO^+H^+ à diverses concentrations, **20**, 747. — Format. Propr. de l'éther méthylénique de ce glycol, **20**, 747.

BUTANOÏQUE-4 (Acide MÉTHYL-2-) [ou isovalérique]. Action du chlore sous l'influence de la lumière solaire, **20**, 247.

— (Acide MÉTHYL-2-CHLORO-2-) [ou β -chlorisovalérique]. Formation, éther éthylique, action sur la phénylhydrazine, **20**, 247.

BUTANOL-1 (CHLORO-2-NITRO-2-). Prép. Propr., **19**, 413, 862.

— (DIACÉTYL-1,2-NITRO-2-MÉTHYLOL-2-). Prép. Propr., **20**, 313.

— (DIACÉTYL-1,2-NITROSO-2-MÉTHYLOL-2-). Prép. Propr., **20**, 311.

— (MÉTHYL-3-CHLORO-2-NITRO-2-). Prép. Propr., **19**, 315.

— (MÉTHYLOL-2-NITRO-2-). Prép. Propr., **19**, 412, 862.

— (MÉTHYL-3-NITRO-2-). Prép. Propr. Dérivés divers, **19**, 315.

— (MÉTHYL-3-NITRO-2-MÉTHYLOL-2-). Préparat. **19**, 315.

— (NITRO-2-). Prép. Propr., **19**, 412, 862.

BUTANOL-2 (MÉTHYL-2-) [ou éthyldiméthylcarbinol, ou alcool amylique tertiaire]. Réaction avec le sulfate mercurique, **19**, 733.

BUTYLE (NITRO-2-). Prépar. Propr. du nitrate-1, **19**, 413.

BUTYRIQUE (Acide; [ou butanoïque-1]. Sa prétendue transformation en acide isobutyrique (Hutzel et V. Meyer), **20**, 74; (Erlenmeyer), **20**, 246.

— (Acide γ -ÉTHOXY-). Prép. Propr. Transformation en éther diéthylique de l'hexanediol-1,6, **20**, 199.

— (Acide MÉTHYLISONITRAMINE-). Propriétés de l'amide et du sel de Na. **20**, 334.

— (Acide β -PHÉNYL- γ -ACÉTYL-). Format. Propr., **20**, 570.

— (Acide PHÉNYLDIBROMOXY-). Prép. Propr. Décomposition par l'eau, **20**, 210.

BUTYROÏNE. Prép. Propr. Action de la phénylhydrazine, de l'urée, de la thio-urée, conversion en acide dipropylglycolique, **20**, 651.

BUTYROLACTONE (PHÉNYL-). Format. Propr., **20**, 209.

— (PHÉNYLBROMOXY-). Format. Propr., **20**, 216.

C

CADMIUM. Dosage électrolytique, **20**, 432.

— (CARBONATE DE). Production de CO^+Cd cristallisé, **19**, 34.

— (OXYCHLORURE DE). Modes de formation, **20**, 382.

CAFÉ. Coloration artificielle du café, **20**, 413.

CAFÉDINEDICARBONIQUE (Acide). Prép. Propr. Sels de Na, Ag, **20**, 661.

CAFÉINE. Action sur le benzoate de sodium, **20**, 554. — Quelques dérivés de la caféine, **20**, 661.

— (BENZYLAMINO-). Prép. Propr., **20**, 662.

— (DIAMYLAMINO-). Prép. Propr., **20**, 661.

— (DIBENZYLAMINO-). Prép. Propr., **20**, 661.

— (DIÉTHYLAMINO-). Prép. Propr., **20**, 661.

— (DIPROPYLAMINO-). Prép. Propr., **20**, 661.

— (PIPÉRIDYL-). Prép. Propr., **20**, 661.

CALCIUM. Prépar. Propr. du calcium pur et cristallisé (*Moissan*), **19**, 947.

— (**AMALGAME DE**). Prépar. Propr., **19**, 1025.

— (**AZOTURE DE**). Prépar. Constitut. molécul. (*Férée*), **19**, 8. — Prépar. Propr. (*Dennis, Benedict et Gill*), **20**, 535.

— (**CARBONATE DE**). La ktypéite, nouvelle forme de CO_3Ca différant de la calcite et de l'aragonite, **19**, 317.

— (**CARBURE DE**). Son emploi pour la préparation de l'alcool absolu (*Yvon*), **19**, 196. — Sa dissociation par la chaleur (*Moissan*), **19**, 869. — Action du carbure de calcium en fusion sur les oxydes, **19**, 872. — Son emploi pour la préparation du sodium, **20**, 382; — pour la préparat. de l'alcool absolu et la recherche de l'eau dans l'éther, le chloroforme, etc. (*Vitali*), **20**, 896.

— (**GLYCÉROPHOSPHATE DE**). Prépar. Prop. à l'état cristallisé, **19**, 261.

— (**PHOSPHATE DE**). Décomposition du phosphate monocalcique par l'eau à 100° , **19**, 749, 1026. — Voy. aussi **PHOSPHATES** et **SUPERPHOSPHATES**.

— (**SULFATE DE**). Sulfate anhydre produit par la déshydratation du gypse, **19**, 316. — Formation d'anhydrite par calcination du gypse à haute température, **19**, 316. — Action de SO^4Ca sur quelques sels halogénés alcalins, **19**, 400.

CAMPHOCÉTONE (**DIHYDRO-**). Format. Propr. Oxydation, **20**, 238.

CAMPHOLACTONE (**AMINO-**). Prépar. Propr. Chlorhydrate et action du nitrite de sodium sur ce dernier, **20**, 889.

— (**NITRO-**). Prépar. Transformat. en nitrosocampholactone, réduction par $\text{Sn} + \text{HCl}$, **20**, 889.

CAMPHOLÈNE. Constitution (*Bouveault*), **19**, 468.

α -CAMPHOLÉNIQUE (Acide). Son isomérisation, **19**, 565. — Etude de ses produits d'oxydation et leur constitution (*Bouveault*), **19**, 568.

β -CAMPHOLÉNIQUE (Acide). Etude de ses produits d'oxydation et leur constitution (*Bouveault*), **19**, 566.

CAMPHOLIQUES (Acides). Leur constitution (*Bouveault*), **19**, 467.

CAMPHOQUINONE. Action de l'hydrazine, **20**, 49. — Transformat. en acide camphorique, **20**, 50. — Acide monobasique, aldéhydrique ou cétonique, résultant de l'action de SO^4H^2 sur la camphoquinone, **20**, 263.

CAMPHORANIQUE (Acide). Prépar. Propr. de l'anhydride, **20**, 318. — Ethers

monométhylque et diméthylque de l'acide et sa conversion en acide triméthylsuccinique, **20**, 319.

CAMPHORIQUE (Acide). Relation entre les constitutions des acides camphorique et isolauronolique (*Blanc*), **19**, 277, 536, 675. — Discussion de quelques formules de constitution de l'acide camphorique (*Blanc*), **19**, 285; formule de Tiemann, **19**, 289; formule de Bredt, **19**, 291; formule de Bouveault, **19**, 292; conclusions, **19**, 294. — Acide résultant de l'oxydation manganique de l'acide camphorique (*Balbiano*), **19**, 287. — Constitution de l'acide camphorique (*Bouveault*), **19**, 462; son oxydation, **19**, 462; sa fusion avec les alcalis, **19**, 464; sa transformation en phorone (*Bouveault*), **19**, 465. — Constitution de l'acide camphorique (*Balbiano*), **20**, 178. — Sa fusion avec la potasse ou la soude (*Crossley et Perkin*), **20**, 297. — Essais de synthèse de l'acide camphorique (*Bentley et Perkin*), **20**, 299. — Formation d'un homologue inférieur de l'acide camphorique (*Wallach*), **20**, 679. — Recherches sur l'acide camphorique (*Schryver*), **20**, 889.

— (Acide **BROMO-**). Position de l'atome de Br dans cet acide, **20**, 50.

— (Acide **DIHYDRO-**). Format. Propr. Anhydride, **20**, 298.

CAMPHORIQUE (Amine). Action physiologique, **20**, 190.

CAMPHORONE. Sa constitution et sa non-identité avec l'isophorone (*Bredt et Rubele*), **20**, 358. — Action de l'acide sulfureux sur la camphorone: acide dihydrocamphoronesulfonique et son sel de Ba (*Kerp et Müller*), **20**, 361, 363.

β -CAMPHORONE. Formation et constitution, **20**, 361. — Dérivé benzyldénique, oxime, **20**, 363.

CAMPHORONESULFONIQUE (Acide **DIHYDRO-**). Prépar. Sel de Ba, **20**, 363.

CAMPHORONIQUE (Acide) **INACTIF**. Synthèse à partir du β -oxy- $\alpha\alpha\beta$ -triméthylglutarate d'éthyle (*Perkin et Thorpe*), **19**, 288; **20**, 139. — L'acide camphoronique et l'acide triméthylcarballoylique [ou triméthyl-2.2.3-pentanedioïque méthylolique-3], **20**, 140. — Propriétés, anhydride, dérivé anilidé, **20**, 142. — Synthèse d'un isomère, **20**, 317.

— (Acide **ANHYDRO-**). Prépar. Propr. de l'anilide, action du brome sur les chlorures α et β -anhydrocamphoroniques, **20**, 318.

— Acide **BROMANHYDRO-**. Propr. des éthers monométhylques α et β , **20**, 318.

- (Acide Oxy-). Préparat. des acides stéréo-isomériques α et β et leur conversion en anhydride camphoranique, **20**, 319. — Transformat. de l'acide β -oxycamphoronique en acide triméthylsuccinique, **20**, 319.
- β -CAMPHORONOXIME.** Prépar. Propr., **20**, 363.
- CAMPHOROXIME.** Ether méthyllique, **20**, 45. — Ethers éthylique et benzylque, dérivés acétylé et benzoylé, **20**, 46. — Bromhydrate, platinochlorure, **20**, 46. — Camphoroxime inactive, **20**, 47. — Action de l'acide azoteux sur la camphoroxime, **20**, 447.
- CAMPBRE.** Procédé pratique de sulfonation du camphre (*Reychler*), **19**, 120. — Recherches sur le camphre et ses dérivés (*Blanc*), **19**, 350. — Constitution du camphre (*Bouveault*), **19**, 406. — Propriétés optiques de quelques dérivés du camphre (*Halper et Müller*), **19**, 739. — Action des différents dissolvants sur le pouvoir rotatoire des camphres cyanés droit et gauche, **19**, 740. — Quelques substances du groupe du camphre (*Oddo*), **20**, 49. — Action de l'oxalate d'éthyle sur le camphre (*Tingle*), **20**, 572. — Un nouvel isomère du camphre, la pinocamphone (*Wallach et Smythe*), **20**, 676.
- (BENZYL-). Dérivé sulfonique, **19**, 741.
- (BROMO-). Position de l'atome de brome, **20**, 50.
- (DIBROMO-). Constitution de l' α - et du β -dibromocamphre, **20**, 50.
- (PIPÉRONYL-). Prépar. Propr., **19**, 437.
- (PIPÉRONYLIDÈNE-). Prépar. Propr. Réduction par l'amalgame de sodium, **19**, 437.
- SODÉ. Action sur le pipéronal, **19**, 437.
- CAMPBRESULFONIQUE** (Acide). Prépar. Propr. de l'acide cristallin, **19**, 122; sels de quinine, de Am, Ba, **19**, 123; chlorure, amide, anilide, ether phénylique, oxime, phénylhydrazone, **19**, 124-126. — Acide amorphe, sels de Ba, Am, chlorure, **19**, 127.
- CANTHARIDINE.** Action de la potasse et de l'iode de méthyle, de la phénylhydrazine, de l'hydroxylamine, **20**, 57. — Constitution, **20**, 58.
- CAOUTCHOUC.** Recherches sur les laits de caoutchouc, **19**, 812.
- CAPARRAPÈNE.** Format. Propr. Composition, chlorhydrate, **19**, 613.
- CAPARRAPIOL.** Extract. Propr. Composition, **19**, 642, 644.
- CAPARRAPIQUE** (Acide). Extract. Purificat. Propr., **19**, 640. — Compos. Sels de Ca, Ag, **19**, 641.
- CAPÉRATIQUE** (Acide). Compos. Propr. Anhydride, action de I_2H , **20**, 954.
- CAPÉRIDINE.** Compos. Propr., **20**, 956.
- CAPÉRIÈNE.** Compos. Propr. Hydrat. **20**, 956.
- CAPRARIQUE.** Compos. Propr. Anhydride, **20**, 110, 956.
- CARBAMIQUE** (Acide). Sur la recherche de l'acide carbamique (*Nolf*), **20**, 624.
- (Acide Oxy-) [ou carbonhydroxamique]. Formation probable, de composition par l'acide azoteux, **20**, 329.
- CARBAZOL** [ou diphénylnimide]. Synthèses dans le groupe du carbazole (*Ullmann*), **20**, 819. — Formation et propriétés, **20**, 819.
- (3-AMINO-). Prépar. Propr., **20**, 819.
- (3-CHLORO-). Format. Propr., **20**, 819.
- (3,7-DIMÉTHYL-). Prépar. Propr., **20**, 819.
- (3-MÉTHYL-). Prépar. Propr., **20**, 819.
- CARBINOL** (ALLYLDIPROPYL-). Transformation en une glycérine par oxydation permanganique, **20**, 844.
- (ALLYLÉTHYLPHÉNYL-). Prépar. Propr. Transformation en une glycérine par oxydation permanganique, **20**, 845.
- (ALLYLMÉTHYLBUTYL-). Préparat. Propr. Oxydation par MnO_4K , **20**, 843.
- (DIPHÉNYL-). Voy. BENZHYDROL.
- (ÉTHYLDIMÉTHYL-). Voy. BUTANOL-2 (MÉTHYL-2-).
- (MÉTHYLPHÉNYL-). Format. Propr. Ether benzoïque, phénylurthane du carbinol, **20**, 763.
- (MÉTHYL-1,2,4-TRIMÉTHYLPHÉNYL-). Prépar. Propr. Ether acétique, phényluréthane du carbinol, **20**, 763.
- (MÉTHYL-1,3,5-TRIMÉTHYLPHÉNYL-). Prépar. Propr. Ethers acétique et chlorhydrique, phényluréthane, **20**, 763.
- (PHÉNYLNITRO-). Format. Décomposit. Réduction, **20**, 19. — Action sur la diméthylaniline, **20**, 405.
- (TRIBROMOMÉTHYLPHÉNYL-). Prépar. Propr. Ether acétique, action de la potasse, **20**, 844.
- (TRIMÉTHYL-) [ou alcool butylique tertiaire]. Voy. PROPANOL-2 (MÉTHYL-2-).
- CARBONATES.** Quelques nouveaux carbonates doubles, **20**, 534.
- CARBONE.** Spectre de dissociation des sels fondus contenant du carbone (*de Gramont*), **19**, 548. — Dosage du carbone total dans les produits

- d'élimination (*Desgrez*), **19**, 943. — Dosage du carbone dans les ferrochromes, **20**, 69. — Sur le carbone bivalent (*Nef*), **20**, 369 à 377. — Dosage simultané du carbone et de l'azote par combustion dans le vide (*Mœrner*), **20**, 495.
- (OXYDE DE). Action sur le chlorure palladeux (*Finck*), **19**, 315. — Dosage de l'oxyde de carbone dilué d'air (*Arm. Gautier*), **19**, 416, 941; (*Nieloux*), **19**, 941. — Emploi du chlorure de palladium pour la recherche dans l'air de très petites quantités d'oxyde de carbone (*Potain et Drouin*), **19**, 416. — Limites d'inflammabilité des mélanges d'oxyde de carbone et d'air (*Le Chatelier et Boudouard*), **19**, 435, 483; des mélanges de CO, d'air et d'acétylène; de CO, d'air et d'hydrogène, **19**, 486. — Action de l'effluve électrique sur CO soit seul, soit mélangé d'azote, d'hydrogène ou d'azote et d'hydrogène (*Berthelot*), **19**, 542. — Dosage de petites quantités d'oxyde de carbone dans l'air et dans le sang normal (*de Saint-Martin*), **19**, 544. — Formation de CO dans quelques décompositions pyrogénées, **20**, 495. — Densité de CO (*Raileigh*), **20**, 418. — Pouvoir réfringent de CO, **20**, 418. — Comparaison des différents procédés employés pour le dosage rapide de l'oxyde de carbone (*Dennis et Edgard*), **20**, 432. — Préparation de l'oxyde de carbone (*Wade et Pauling*), **20**, 533.
- (SILICIURE DE) [ou carborundum]. Sa fabrication au four électrique par l'action du carbure de calcium sur le cristal de roche (*Moissan*), **19**, 873. — Fabrication et propriétés (*Kohn*), **20**, 121.
- (SULFURE DE). Chloruration de CS² en prés. de AlCl³, **19**, 262. — Observations relatives à l'action de l'oxygène sur CS² et à l'influence chimique de la lumière (*Berthelot*), **19**, 543.
- (TÉTRACHLORURE DE) ASYMÉTR. Format. Poids molécul., **19**, 417.
- CARBONIQUE (Acide). Corrélation entre la réduction par l'hydrogène naissant, l'électrolyse et la photolyse de l'acide carbonique (*Bach*), **19**, 314; **20**, 742. — Action de l'effluve électrique sur CO² soit seul, soit mélange d'hydrogène et d'azote (*Berthelot*), **19**, 542. — Action de CO² sur les nitrophénates de sodium, **19**, 688. — Dosage de l'acide carbonique atmosphérique (*Lévy et Henriot*), **19**, 942, 1040. — Réduction de l'acide carbonique à la température ordinaire (*Lieben*), **20**, 274, 742. — Densité de CO² (*Raileigh*), **20**, 418. — Comparaison des différents procédés employés pour le dosage rapide de CO² (*Dennis et Edgard*), **20**, 432. — Action de CO² sur l'aluminat de sodium, **20**, 534; — sur les borates solubles, **20**, 683.
- CARBONYLE (CHLORURE DE). Action sur l'hydroxylamine, **20**, 329.
- (DIMÉTHYLAMIDO-). Prépar. Propr. du chlorure et son action sur l'hydroxylamine, **20**, 328.
- CARBONYLES. Réfraction atomique des métaux dans les carbonyles métalliques et formules de constitution de ces corps (*Ferreira da Silva*), **19**, 441. — Sur la réfraction des carbonyles métalliques (*Nasiri*), **20**, 577.
- CARBORUNDUM. Voy. CARBONE (SILICIURE DE).
- CARBOSTYRILE (β-p - NITROPHÉNYL-). Format. Propr., **20**, 778.
- (3-PHÉNYL). Prépar. Propr., **20**, 778.
- CARBURES MÉTALLIQUES. Dissociation des carbures de baryum et de manganèse, **19**, 409. — Préparation et chaleur de formation du carbure de lithium (*Güntz*), **19**, 585. — Conditions de formation des carbures alcalins et alcalino-terreux (*Moissan*) **19**, 865. — Nouv. méthode de prépar. des carbures par l'action de C²Ca sur les oxydes (*Moissan*), **19**, 870. — Carbures doubles de fer et de chrome, de fer et de tungstène (*Williams*), **19**, 1024.
- CARBOURINOSE. Son identité avec le D-mannose, **19**, 48.
- CAPVACROL (CHLORONITROSO-). Prépar. Propr., **20**, 402.
- (NITROSO-). Action du peroxyde d'azote, **20**, 863.
- CARVONE (DIHYDRO-). Prépar. Isomérisation en carvénone par l'action de HBr, **20**, 107, 488.
- CARVOXIME (OXYAMINO-). Prépar. Propr. Oxalate, picrate, oxydation par HgO, **20**, 827.
- CASEÏNE. Produits résultant de l'action de la trypsine sur la caseïne (*Rehmann*), **20**, 361. — Dédoublément de la caseïne par HCl (*Panzer*), **20**, 631; réplique de Cohn, **20**, 688.
- CASÉO-IONNE. Prépar. Propr., **20**, 410.
- CATALYSE. Catalyse de l'acétate de méthyle au moyen des sels de bases à fonctions mixtes, **20**, 211.
- CÉRIHET. Voy. CÉRULIONONE.
- CELLULOSE. Sur un ferment de la cellulose (*Omelianski*), **19**, 203, 204. — Action de divers oxydants sur la cellulose (*Vignon*), **19**, 701.

- Chaleur de combustion, **19**, 792. — Formation du furfural à partir de la cellulose, **19**, 811. — Nitration au maximum et caractères des produits obtenus (*Vignon*), **19**, 858. — Nouveau réactif de la cellulose (*Mangin*), **19**, 943.
- (Hydro-). Préparat., **19**, 810. — Formation du furfural à partir de l'hydrocellulose, **19**, 811. — Nitration au maximum, **19**, 858.
- (Oxy-). Préparat. Prop., **19**, 791. — Chaleur de combustion, action de la potasse, **19**, 792, 812. — Formation du furfural à partir de l'oxy-cellulose, **19**, 811. — Nitration au maximum, **19**, 858.
- CENDRES.** Origine des traces d'acide sulfurique contenues dans la cendre d'os, **20**, 609. — Composition des cendres de quelques tannins, **20**, 736.
- CÉRATOPHYLLINE.** Son identité avec l'acide atrarique et avec la physciane, **20**, 110.
- CÉRITE.** Nouveaux composés des métaux de la célite (*Job*), **19**, 196.
- CÉRIUM.** Recherches sur les sels de cérium (*Boudouard*), **19**, 6, 59; observations de MM. Wyruboff et Verneuil, **19**, 6. — Composition des sables monazités de la Caroline du Nord (*Boudouard*), **19**, 10. — Séparation des oxydes de cérium et de thorium (*Wyruboff et Verneuil*), **19**, 219; (*Hintz et Weber*), **20**, 453. — Purification du cérium, **19**, 222. — Dosage du cérium en prés. du La, du Di et des terres de l'yttria (*Wyruboff et Verneuil*), **19**, 224; dosage en prés. de la thoria, **19**, 225.
- CÉROLIQUE (Acide).** Formules proposées pour cet acide (*Henriques*), **20**, 72.
- CÉRULIGNONE** [ou cédrinet]. Cause de l'instabilité des mat. col. dérivées de la cérulignone (*Liebermann et Cybalski*), **20**, 619. — Recherches sur la constitution de la cérulignone (*Nietzki et Bernard*), **20**, 710.
- (Hydro-). Préparat. Prop. du dérivé monochlore, dérivé monobromé et dibromé, **20**, 620.
- CÉRYLIQUE (Alcool).** Composition probable, **20**, 72.
- CÉSIIUM (AZOTURE DE).** Préparat. Prop., **20**, 535.
- CÉTONES.** Cétones extraites des huiles lourdes de bois privées d'acides et de cresote, **19**, 51. — Mode opératoire pour la caractérisation des cétones, **19**, 136. — Application de la méthode de MM. Friedel et Crafts dans la préparat. des cétones aromatiques sous l'infl. du vide **19**, 137. — Sur la format. des cétones grasses aromatiques à l'aide du chlorure d'aluminium (*Boeseken*) **19**, 349. — Sur les cétones à odeur de violette (*Tiemann*), **19**, 521, 633 837. — Rapports des trois aldéhydes du lemon-grass avec les cétones à odeur de violette (*Stiehl*), **19**, 979. — Réactions des cétones de la série grasse avec le sulfate mercurique (*Donigès*), **19**, 754, 839. — Transformation des cétones de la forme $R \cdot CH^2 \cdot CO \cdot CH^2 \cdot R$ en α -dicétones (*Fileti et Ponzio*), **20**, 6. — Chlorures et bromures de cétones, **20**, 7. — Réduction des α -cétones non saturées, **20**, 7. — Formation de cétones, **20**, 75. — Condensat. des cétones avec les isoxazolones, **20**, 103. — Semicarbazones des cétones cycliques, **20**, 127. — Cétones mono- et dihalogénées, **20**, 290. — Cétones bromées, **20**, 291. — Action de AzO sur les cétones, **20**, 332. — Sulfonals des cétones cycliques, **20**, 393. — Produits d'addition de cétones aromatiques et d'acide orthophosphorique, **20**, 655. — Réduction des cétones aromatiques par le sodium et l'alcool, **20**, 762. — Chlorures de cétones dérivées de l'azimidobenzène, **20**, 860. — Cétones chlorées résultant de la condensation de la benzaldéhyde avec la phénylacétone en prés. de HCl , **20**, 923; — de la benzaldéhyde avec la dibenzylcétone sous l'infl. de HCl , **20**, 924.
- (AMINO-). Préparation de deux nouvelles aminocétones, **20**, 937.
- (NITRO-). Recherches de Zincke, **20**, 7.
- (NITROSO-). Préparation de quelques nitrosocétones, **20**, 545.
- (OXY-). Recherches de Zincke, **20**, 7. — Constitution de quelques oxy-cétones aromatiques (*Noelting et Meyer*), **20**, 81.
- CÉTONIQUES (Acides).** Action de l'aniline et de la phénylcarbonimide sur les acides γ -cétoniques (*Klobb*), **19**, 212, 389. — Les acides γ -cétoniques (*Montemartini*), **20**, 10. — Formation d'acides cétoniques (*Fittig*), **20**, 75. — Transposit. molécul. des α -oxyacides en acides γ et α -cétoniques (*Fittig*), **20**, 207. — Transformat. d'un acide α -cétonique en α -amidoacide correspondant (*Erlenmeyer junior*), **20**, 352. — Action du chlorure ferrique sur les éthers-sels des acides cétoniques, **20**, 701.
- CÉTRARIANINIQUE (Acide).** Compos. Préparat. Prop., **20**, 954.

CHALEUR. Influence de la température sur les réactions chimiques, **19**, 668.

CHALEURS DE COMBUSTION. Chal. de combust. des quinones et des hydroquinones, **19**, 13; — de l'éthylidène-imine, **19**, 18; — de l'aldéhydate d'ammoniaque, **19**, 19; — du chlorure cyanurique, **19**, 37; — de la chlorocyanamide, **19**, 95; — de l'anisaldéhyde, **19**, 173; — de l'anishydramide, **19**, 173; — de l'anisine, **19**, 174; — de la furfuramide et de la furfurine, **19**, 174. — Chal. de combust. molécul. des isocyanurates triméthyllique et triéthyllique, **19**, 197; — des isocyanates de méthyle et d'éthyle, **19**, 198; — de la quinoléine, de la tétrahydroquinoléine, de la quinaldine et tétrahydroquinaldine, **19**, 404; — de l'isoquinoléine et de la tétrahydroisoquinoléine, **19**, 428; — de quelques quinones, **19**, 512; — de quelques quinonoximes, **19**, 515; — des bases pyridiques, **19**, 613. — Chal. de combust. des diverses parties constituantes des céréales, **20**, 640.

CHALEURS DE DISSOLUTION. Chal. de dissolution de l'aldéhydate d'ammoniaque, **20**, 841, 842.

CHALEURS DE FORMATION. Chal. de format. des quinones et des hydroquinones, **19**, 13; — de l'éthylidène-imine, **19**, 18; — de l'aldéhydate d'ammoniaque, **19**, 19; — du chlorure cyanurique, **19**, 37; — de l'argent-cyanamide, **19**, 95; — de l'anisaldéhyde, **19**, 173; — de l'anishydramide, **19**, 173; — de l'anisine, **19**, 174; — de la furfuramide et de la furfurine, **19**, 174. — Chal. de format. molécul. des isocyanurates triméthyllique et triéthyllique, **19**, 197; — des isocyanates de méthyle et d'éthyle, **19**, 198. — Chal. de format. de l'acide cyanique liquide, **19**, 190; — des meta- et para-oxybenzoates de sodium, **19**, 250; — de l'hydrocinnamide, **19**, 273; — de la quinoline et tétrahydroquinoléine, **19**, 404; — de la quinaldine et tétrahydroquinaldine, **19**, 405; — de l'isoquinoléine et de la tétrahydroisoquinoléine, **19**, 428; — de quelques quinones à poids moléculaire élevé, **19**, 512; — de quelques quinonoximes, **19**, 515. — Chal. de format. du carbure de lithium, **19**, 595, 1028; — des bases pyridiques, **19**, 613.

CHALEURS DE NEUTRALISATION. Chal. de neutralisat. de l'acide glycérophosphorique, **19**, 200; — des acides crotonique, β -méthylglycid-

que et chlorisobutyrique par KOH, **20**, 76. — Chal. de neutralisat. de l'acide éthylphosphorique par la potasse (*Belugou*), **19**, 570; critique des résultats obtenus (*Cavalier*), **19**, 827. — Chal. de neutralisat. de l'acide phénylphosphorique par la soude (*Belugou*), **19**, 828. — des éthers phosphoriques acides (*Cavalier*), **19**, 956.

CHAUX. Analyse d'une chaux caustique trouvée dans une maçonnerie ancienne (*Arth.*), **19**, 717.

CHAUX SODÉE. Sur la chaux sodée blanche (*Lagmann*), **20**, 489.

CHLORAL [ou *trichloréthanal*]. Sa décomposition par la potasse aqueuse, **19**, 112. — Action du chlorure d'aluminium sur le chloral anhydre (*Mouneyrat*), **19**, 162, 260. — Condensation avec les dérivés alcoylés des éthers *m*-oxybenzoïques et dioxyméthylés symétr. **20**, 24. — Polymérisation rapide du chloral (*Mallet*), **20**, 201. — Combinaisons du chloral avec le méthanal (*Pinner*), **20**, 909.

— (HYDRATE DE). Ses quatre modes de dissociation (*Nef*), **20**, 374. — Action du sulfure d'ammonium sur l'hydrate de chloral, **20**, 457. — Condensation avec l'orcine en prés. de bisulfate de potassium, **20**, 813.

CHLORAL-AMMONIAQUE. Essai de détermination du poids molécul. par la cryoscopie (*Delapine*), **19**, 131, 171.

CHLORALIDE ACÉTYLPYRUVIQUE [ou acétonoxalique]. Prépar. Propr. **20**, 653.

— **BENZOYLPYRUVIQUE** [ou acétophénonoxalique]. Prépar. Propr. **20**, 653.

CHLORANILE [ou tétrachloroquinone]. Action de l'acide sulfanilique en prés. de potasse, **19**, 575. — Action sur la pyridine, **19**, 1008.

CHLORE. Séparation et dosage du chlore, du brome et de l'iode, **19**, 204, 251.

CHLORHYDRIQUE (Acide). Tensions des solutions concentrées d'acide chlorhydrique, **20**, 582. — Dessiccation du gaz chlorhydrique, **20**, 632.

CHLOROFORME. Sa décomposition par la potasse aqueuse, **19**, 110. — Action du chlore en prés. de AlCl_3 , **19**, 179. — Décomposition partielle de CHCl_3 dans l'organisme, **19**, 368. — Action sur la phénylhydrazine, **20**, 215. — Condensation avec l'éther cyanacétique, **20**, 321; — avec la cyanacétamide en prés. de l'éthylate de sodium, **20**, 324. — Emploi du carbure de calcium pour la recherche de l'eau dans le chloroforme, **20**, 806.

CHLOROPHYLLE. Dédoublément de la bande fondamentale des chlorophylles, **19**, 40. — Présence des chlorophylles dans un nostoc cultivé à l'abri de la lumière, **19**, 1034. — Chimie de la chlorophylle (*Marchlewski*), **20**, 892; réponse à M. Marchlewski (*Bode*), **20**, 892.

CHLOROPLATINATES. Constitution des composés qui prennent naissance dans la réaction d'Anderson (*Werner*), **20**, 303.

CHLORURATION. Action chlorurante du chlorure ferrique dans la série aromatique (*Thomas*), **19**, 53, 459. — Chloruration du sulfure de carbone en prés. de $AlCl_3$ (*Mouneyrat*), **19**, 162, 262. — Chloruration dans la série de l'éthane, **19**, 258. — Chloruration de l'acétylène (*Mouneyrat*), **19**, 371, 448; — des phénols par SO_2Cl_2 , **20**, 706; — de la pyridine, **20**, 820, 821.

CHOLÉOCHROME. Pigment hépatique soluble dans le chloroforme, **19**, 735.

CHOLESTÉRINE. Sur les cholestérines des végétaux inférieurs, **19**, 387. — Etude des cholestérines végétales (phytostérines), **20**, 58. — Présence de la cholestérine dans le suint, **20**, 684.

CHOLINE. Présence de la choline dans les graines de strophantus, **19**, 415; **20**, 358.

CHOLIQUE. (Acide). Réduction par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, **20**, 789.

CHROME. Action des sultites alcalins sur les sels chromiques (*Reoura*), **19**, 168. — Décomposition de l'eau par les sels chromeux et emploi de ces sels pour l'absorption de l'oxygène (*Berthelot*), **19**, 1020.

— (CARBONATE DE Mg ET DE). Prép. Propr. **19**, 551.

— (CARBONATE DE K ET DE). Prép. Propr. du carbonate potassicochromeux, **19**, 552.

— (CARBONATE DE Na ET DE). Prép. Propr. du carbonate sodicochromeux, **19**, 107; ses hydrates à 1 et à 10 moléc. d'eau, **19**, 108.

— (CARBURE DE). Préparat. du carbure Cr_2C_3 (*Moissan*), **19**, 872.

— (CARBURE DE Fe ET DE). Prép. Propr. (*Williams*), **19**, 1021.

— (OXYDE SALIN DE). Nouvel hydrate d'oxyde salin de chrome, **19**, 1021.

— (SILICIURE DE). Préparat. d'un nouveau siliciure de chrome, **19**, 361.

— SULFATE DE . Action du sulfite de sodium sur le sulfate chromique, **19**, 168.

— (TÉTROXYDE DE). Sur un tétroxyde de chrome, **20**, 68.

CHROMIQUE (Acide). Combinaisons des acides chromique et titanique, **19**, 162, 218. — Dosages en présence de cet acide, **20**, 537.

CHROMONÈNES. Recherches sur les chromogènes azoniques, **20**, 406.

CHROMOPHORES. Considérations sur les chromophores cyclostatiques et streptostatiques, **20**, 523, 524.

CHROMOTROPIQUE (Acide). Voy. NAPHTALÈNE-3,6-DISULFONIQUE (Acide 1,8-DIOXY-).

CHRYSLINE. Constitution, dérivé disabenzénique, **20**, 873.

CHRYSOCÉTRARIQUE (Acide). Composition, sel de K , éther éthylique, dérivés acétylé et benzoyle, **20**, 951. — Constitution, **20**, 955.

CHRYSOÏDINE. Triazine dérivée de la chrysoïdine, **20**, 105. — Action des trois nitrobenzaldéhydes sur la chrysoïdine, **20**, 106.

CINCHOMÉRONIQUE (Acide CHLOROCARBOXYL-). Prép. Propr. Ether monoéthylique, réduction par $Sn + HCl$, **20**, 882.

CINCHONAMINE. Chlorures doubles formés par la cinchonamine, **19**, 39.

CINCHONINE. Sur les dérivés de la cinchonine (*Grimaux*), **19**, 430. — Isomérisation par les acides (*Skraup*), **20**, 40. — Sur les bases isomères de la cinchonine : homocinchonine, α -isochinchonine, β -cinchonine, γ -cinchonine, etc. (*Cordier de Lowenhaupt*), **20**, 917, 948.

CINCHONINIQUE (Acide α -BENZYL- β -PHÉNYL-). Prép. Propr. Conversion en α -benzyl- β -phénylquinoléine, **20**, 884.

— (Acide $\alpha\beta$ -DIMÉTHYL-). Synthèse en partant de la méthyléthylcétone, **20**, 485. — Propr. Conversion en $\alpha\beta$ -diméthylquinoléine, **20**, 486, 885.

— (Acide p - α -DIMÉTHYL-). Préparat. Propr. Chloroplatinate, conversion en p -méthylquinoléine, **20**, 486.

— (Acide $\alpha\beta$ -DIPHÉNYL-). Synthèse en partant de la desoxybenzoine. picrate, sels de Na , Ca , Ag , conversion en $\alpha\beta$ -diphénylquinoléine, **20**, 486.

— (Acide α -MÉTHYL-). Synthèse en partant de l'isatine, propriétés. chlorhydrate, chloroplatinate, bromhydrate, bichromate, picrate, sel de Ag , éther éthylique, amide. fusion avec l'anhydride phthalique en prés. de $ZnCl_2$, **20**, 484.

— (Acide α -PHÉNYL-). Synthèse en partant de l'acétophénone, chloroplatinate, picrate, sels de Ca , Ag , éther éthylique, **20**, 485.

- CHINCHOTINE.** Essais d'isomérisation (*Skraup*), **20**, 41. — Le nom de cinchotine doit être conservé (*Skraup*), **20**, 679.
- CINNAMALDOXIME (BENZYL).** Prépar. Propr. **20**, 229.
- CINNAMÈNE** [ou *phényléthène*, ou *styrène*]. Constantes physiques, **20**, 17.
- ($\alpha\beta$ -DIBENZOYL-) [ou anhydracétophénonebenzile]. Prépar. Action de l'ammoniaque et de la phénylhydrazine, nouvelle formule de structure (*Japp et Tingle*), **20**, 160. — Action de l'anhydride acétique en présence de SO^2H^1 (*Thiele*), **20**, 596.
- CINNAMÈNIMIDE (DIBENZOYL).** Format. Oxydat. par CrO^3 en solut. acétique, réduction par le zinc en présence d'acide acétique, formule de structure, **20**, 160.
- CINNAMIQUE (Acide β -Éthoxy).** Prépar. Propr. Sels, **20**, 343.
- (Acide α -MÉTHYL-). Modes de préparat. Propr. Structure de ses deux formes stéréo-isomériques, **20**, 514.
- CINNAMIQUE (Nitrile α -ACÉTAMINO-)** Prépar. Propr. Condensat. au moyen de l'éthylate de sodium, **20**, 778.
- (Nitrile α -AMINO-). Prépar. Propr. Picrate, dérivé acétylé, **20**, 778.
- (Nitrile α -NITRO-). Prépar. Propr. Réduction par $\text{Sn} + \text{HCl}$, **20**, 778.
- (Nitrile α -*p*-NITROPHÉNYL- α -ACÉTAMINO-). Prépar. Propr. Action de la soude alcoolique, **20**, 777.
- CIRE D'ABEILLES.** Examen de deux échantillons de cire chinoise, **20**, 72.
- CITRACONIMIDE (AMINO-).** Prépar. Propr. Décomposition par l'eau et les alcalis bouillants, **20**, 320.
- CITRACONIQUE (Acide ÉTHOXY-).** Prépar. Propr. Sels, dédoublement par SO^2H^1 bouillant, **20**, 313.
- CITRAL** [ou *géraniol*]. Le citral constitue le diméthyl-2-6-octadiène-2-6-al-8, **19**, 526. — Constitution des combinaisons de la série du citral (*Tiemann*), **19**, 525, 623, 837. — Extraction du citral de l'essence de lemon-grass, **19**, 526, 891. — Semicarbazones isomériques du citral, **19**, 527. — Recherche du citral dans les essences, **19**, 528. — Le citral est formé d'un mélange de deux modifications stéréo-isomériques non encore isolées l'une de l'autre (*Tiemann*), **19**, 894. — Préparat. industrielle du citral à partir de l'essence de lemon-grass (*Tiemann*), **19**, 899. — Condensat. du citral et de l'acétone en pseudo-ionone au moyen des solutions de chlorure de chaux (*Tiemann*), **19**, 900. — Nouveau procédé de séparation du citral d'avec le citronnellal (*Flatau et Labbé*), **19**, 949, 1012.
- CITRAZINIQUE (Acide).** Action de PCl^5 , **20**, 41.
- CITRIQUE (Acide).** Nouvelle synthèse (*Trevor-Lawrence*), **20**, 319. — Tension superficielle des solutions aqueuses d'acide citrique, **20**, 449.
- CITRONNELLAL.** Présence de petites quantités de ce dérivé hydrogéné du citral dans l'essence de lemon-grass et dans le citral préparé à partir de celle-ci (*Doebner*), **19**, 898. — Nouveau procédé de séparation du citronnellal d'avec le citral (*Flatau et Labbé*), **19**, 949, 1012.
- CITRONNELLOL.** Nouveaux dérivés du citronnellol : éther phthalique, sel d'argent de l'éther citronnellylphthalique, **19**, 85; acétate, valérate, caproate, crotonate, **19**, 518, 638. — Nouvelle méthode de séparation du citronnellol et du géraniol (*Flatau et Labbé*), **19**, 547, 633.
- (DIBROMO-). Prépar. Propr. **19**, 86. — Sel d'aluminium de l'éther phthalique du dibromocitronnellol, **19**, 87. — Préparat. d'un isomère du dibromocitronnellol, **19**, 88.
- CLASSIFICATIONS.** L'azote, l'argon et l'hélium dans la classification des éléments (*Wilde*), **19**, 30. — Classification des substances protéiques (*Wroblewski*), **20**, 69. — L'hélium et l'argon dans la classification périodique des éléments (*Ramsay*), **20**, 65.
- COAGULATION.** Coagulation du lait par la chaleur (*Bardach*), **20**, 60. — Emploi de la coagulation dans les travaux de laboratoire (*Fabris*), **20**, 191. — Suppression de l'aptitude à la coagulation de certaines mat. albuminoïdes au moyen de l'argent métallique, **20**, 688. — Vitesse de coagulation des colloïdes, **20**, 897.
- COBALT.** Sur la formule d'oxydation des sels de cobalt en liqueur alcaline (*Job*), **19**, 1030. — Discussion de la constitution des bases du cobalt (*Jørgensen*), **20**, 120.
- COBALTOTETRAMINE.** Préparation du dicarbonate de carbonate de cobalt-totetramine (*Miolati*), **20**, 426.
- COCAÏNE.** Constitution des produits de dédoublement de la cocaïne, **20**, 822.
- GLYCÉROPHOSPHATE DE). Préparat. Propr. **19**, 686.
- α -COCCINIQUE (Acide).** Format. constitution, **20**, 184. — Transformat. en *m*-crésol, **20**, 185.
- β -COCCINIQUE (Acide).** Prépar. Propr. Constitution, anhydride, **20**, 186.

COCHENILLE. Constitution de la matière colorante de la cochenille, **20**, 184, 892. — Diverses formules de constitution proposées pour le carmin de cochenille, **20**, 184, 186.

COCHENILLIQUE (Acide). Formule de constitution, identité avec l'acide homo-oxyhemimellique, **20**, 184. — Éthers triméthylque, triéthylque, diéthylque, **20**, 185. — Conversion en anhydride de l'acide β -coccinique, **20**, 186.

— (Acide ACÉTYL-). Prép. Propr. Conversion en acide α -coccinique, **20**, 185.

CODÉINE (ACÉTYL-). Méthylhydrate et iodométhylate, **20**, 177.

COLÉOPTÉRINE. Composit. Propr. **19**, 42.

COLLIDINE (Oxy-). Format. Propr. **19**, 319.

COLLOÏDES. Nouvelles substances colloïdales analogues aux albuminoïdes dérivés d'une nucléalbumine, **19**, 96. — Vitesse de coagulation des colloïdes, **20**, 897.

COLORANTES (Matières). Vert malachite o-sulfoné (Suais), **19**, 25. — Principes colorants jaunes contenus dans diverses matières tannantes, **20**, 62, 830. — Mat. color. rouges de l'urine, **20**, 63. — Nouv. format. de mat. color. de la série du vert malachite (Noelting), **20**, 93. Aniline-azo- α -naphтол, **20**, 96. — Matières colorantes dérivées de l'aposafranine, **20**, 97. — Compilation relative aux principales matières color. dérivées du goudron de houille (Teyssera), **20**, 93, 263, 875. — Acides xanthophanique et glaucophanique, **20**, 134. — Brun Bismarck, **20**, 157. — Mat. col. jaunes extraites de diverses plantes (Perkin), **20**, 182. — Constitution de la mat. color. de la cochenille, **20**, 184, 892. — Groupe de mat. color. dérivées de l'anhydrobisindanedione (Liebmann), **20**, 260. — Préparat. de la 2-5-dichlororosamine, **20**, 310. — Mat. col. des raisins rouges, **20**, 365. — Chromogènes azoniques, **20**, 406. — Flavone et ses dérivés, **20**, 520. — Naphthoflavone, **20**, 521. — Acides glauconiques, **20**, 526. — Cause de l'instabilité des mat. color. de la lignone et de la cerulignone, **20**, 619. — Mat. color. retirées du delphinium zahl, **20**, 620. — Nouv. mat. color. disazoïques de la série du benzène, **20**, 723. — Synthèse de la flavone, **20**, 815. — Nouv. synthèse des mat. color. de l'indigo Blank, **20**, 819. — Dérivés azobenzéniques de quelques mat. color. jaunes naturelles (Perkin), **20**, 873.

— Structure du bleu de Nil et sa relation avec le bleu Meldola, **20**, 874.

COLORATION. Coloration bleue observée dans la cuisson de la porcelaine à couverte tangstifère, **19**, 739, 795. — Sur la coloration des ions (Carrara et Minozzi), **20**, 378. — Coloration artificielle du café, **20**, 413. — Rapport entre la couleur et la structure des sels doubles haloïdes, **20**, 453.

COMBINAISONS. Influence des combinaisons avides d'eau sur la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène (Berthelot), **19**, 91. — Combinaisons des acides chromique et titanique (Blondel), **19**, 218. — Constitution des combinaisons inorganiques (Werner), **20**, 115, 305. — Combinaison de l'acide titanique avec l'acide malique (Berg), **20**, 324. — Combinaisons de $AlBr^3$ avec les matières organiques (Konowaloff), **20**, 394. — Combinaisons azimidiqes des benzimidazols, **20**, 406.

COMBINAISONS CYCLIQUES. Combinaisons fermant une nouvelle chaîne, **20**, 104. — Synthèse de combinaisons cycliques par l'éther oxalique, **20**, 138. — Cycloformazylméthylcatone, **20**, 563. — Influence de la constitution sur la fermeture des chaînes, **20**, 597.

COMBINAISONS NON SATURÉES. Diméthylhepténol, alcool tertiaire non saturé (Barbier), **19**, 827. — Sitostène, **20**, 59. — Sur les deux classes de composés non saturés et leurs modes d'action (Nef), **20**, 369. — Stéréochimie des composés carbonés non saturés, **20**, 458. — Formation d'hydrocarbures non saturés (Walther), **20**, 464.

COMBUSTIONS. — Phénomènes qui accompagnent les combustions lentes (Nef), **20**, 372, 374. — Sur la combustion lente de l'éther éthylique (Nef), **20**, 374. — Sur la recherche des produits de combustion (Fritzsche), **20**, 455.

COMPRESSIBILITÉ. Sur la compressibilité anormale de l'oxygène aux basses pressions, **20**, 420.

CONDENSATIONS. Condens. de l'aldéhyde crotonique et de l'acide cyanacétique, **19**, 210; — du dichlorure d'o-xylle avec la benzène en présence de $AlCl^3$, **19**, 437; — du chlorure de phényloxanthranol avec le phénol, l'anisol, la diméthylaniline et la diéthylaniline en présence de $AlCl^3$, **19**, 438. — Produits de condens. du chloral avec les dérivés alcoyles des éthers *m*-oxybenzoïques et dioxybenzoïques symétr., **20**, 24. — L'é-

- ther orthoformique comme agent de condensat. en prés. d'anhydride acétique, **20**, 130. — Condens. interne du méthényl-bisacétylacétate d'éthyle, **20**, 133. — Produits de condens. des aldéhydes avec les phénols et les acides phénol-carboniques, **20**, 291; — du pipéronal, de la vanilline et de l'aldéhyde protocatéchique avec le *p*-aminophénol et la *p*-anisidine, **20**, 345. — Les réactions par condensation expliquées par le principe des dissociations préalables (*Nef*), **20**, 371. — Condensations de la benzoïne et condensation aldolique (*Nef*), **20**, 373. — Théorie des condens. de l'acétone, **20**, 374. — Produits de condens. du furfural et de la furfuracroléine (*Rahmer*), **20**, 389. — Mécanisme de la condensation des aldéhydes avec l'éther acétylacétique en prés. de AzH^3 et des amines (*Knoevenagel*), **20**, 540. — Produits de condens. des aldéhydes (*Reiki*), **20**, 746; (*Brauchbar* et *Kohn*), **20**, 747; *Lilienfeld* et *Taussi*, **20**, 749, 750. — Condensat. de l'aldéhyde salicylique avec les amides, **20**, 763. — Produits de condensat. de l'aldéhyde isobutylique (*Frank* et *Kohn*), **20**, 842; — de la phloroglucine et du phloroglucide (*Herzig*), **20**, 861.
- CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE.** Conductibilité des électrolytes dans les dissolvants organiques, **19**, 321. — Etude de la conductib. électr. des solutions salines, **19**, 675. — Conductib. électr. des acides hémipiniques isomériques et des α et β -hémipinates de méthyle, **20**, 22; — de quelques bases α fonctions mixtes, **20**, 241; — de quelques acides sulfoniques du toluène et du xylène, **20**, 391; — de l'acide azotique α divers degrés de dilution, **20**, 420. — Conductib. électr. des silicates alcalins, **20**, 584.
- CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE.** Conductibilité thermique du peroxyde d'azote, **20**, 382.
- CONICINE.** Son action physiologique comparée à celles de la pipéridine et de la nicotine, **20**, 286.
- (DIHYDRODIMÉTHYL-). Prép. Propr. Chloraurate, chloroplatinate, **20**, 182.
- (DIMÉTHYL-). Recherches sur sa constitution (*Mugdan*), **20**, 180. — Format. de deux iodures d'ammonium isomériques avec l'iodure de diméthylconicine, **20**, 131.
- CONICINE-URÉTHANE GAIACOLIQUE.** Prép. Propr. **19**, 189.
- NAPHTHOLIQUE. Prép. Propr. des isomères α et β , **19**, 189.
- PHÉNYLIQUE. Prép. Propr. **19**, 188. — Pouvr. rotat. **19**, 189.
- CONICINE-URÉTHANES.** Mode de préparation, saponification par la potasse alcoolique, décomposition par SO^2H^2 , **19**, 188.
- CONSTITUTION.** Relations entre les constitutions des acides camphorique et isolauronolique (*Blanc*), **19**, 277, 285. — Formules de constitution des carbonyles métalliques, **19**, 441. — Constitution de l'acide camphorique et du camphre (*Bouveault*), **19**, 462, 466; — des acides campholiques et du campholène (*Bouveault*), **19**, 467; — de l'acide tétraspirtique (*Schiff*), **20**, 11. — Constitution des composés inorganiques (*Verner*), **20**, 115, 305; — des composés ammoniacaux du platine (*Cossa*), **20**, 120; — des bases du cobalt, du chrome et du rhodium (*Jørgensen*), **20**, 120. — Constitution de l'acide camphorique (*Balbiano*), **20**, 178; — de la théobromine et de l'acide théobromurique (*E. Fischer* et *Frank*), **20**, 217; — de la tropine, **20**, 235; — de la tropidine, **20**, 235; — de la méthylgranatanine. — Constitution de la base obtenue par Lipp dans l'action du méthanal sur l'Az-méthyl- α -pipécoléine (*Ladenburg*), **20**, 446. — Constitution de l'hexaméthylène-tétramine (*Cohn*), **20**, 460. — Fluorescence et constitution chimique (*R. Meyer*), **20**, 497. — Influence de la constitution sur la fermeture des chaînes (*Scholtz*), **20**, 597. — Constitution des produits de dédoublement de l'atropine et de la cocaine (*Willstaetter*), **20**, 822. — Constitution de l'acide oléique et de ses dérivés, **20**, 848.
- CORPS SOLIDES.** Poids moléculaire des corps solides (*Traube*), **20**, 306; (*Fock*), **20**, 449.
- CORRESPONDANCE.** Lettre du président de la Société d'encouragement annonçant la création de deux prix de 500 francs pour des recherches scientifiques de chimie, **19**, 482.
- COSINE.** Extract. Purificat. Propr. Composition, dérivés triacétyl- et tribenzoyle, **20**, 262.
- COTOÏNE** (AZOBENZÈNE-). Propr. Dérivé diacétyl-, **20**, 180.
- (AZO-*o*-TOLUÈNE). Propr. **20**, 180.
- (AZO-*p*-TOLUÈNE). Propr. **20**, 180.
- COTON.** Mercérissage du coton sans retrait du fil (*Ducent*), **19**, 718; (*Leffevre*), **19**, 859.
- COUMARANONE** (3,4-DIOXY-). Action de l'aldéhyde cinnamique, **20**, 153.
- (3,4-DIOXYCINNAMYLDÈNE-). Prép. Propr. Dérivés diacétyl- et diéthoxyl-, **20**, 153.

COUMARAZINE. Formation et structure de ce noyau cyclique; propriétés générales des coumarazines (*Cebrian*), **20**, 764.

— (MÉTHYLOXY-). Prépr. Propr. Dérivé acétylé, **20**, 764.

COUMARINE. Ioduration, **20**, 880.

— (α -ACÉTYL-). Prépr. Propr. Phénylhydrazone, action du brome (*Rap*), **20**, 400. — Prépr. Propr. Oxime, phénylhydrazone et son dérivé sodé (*Knoevenagel*), **20**, 539.

— (2-AMINOMÉTHOXY-). Prépr. Propr. Constitution, diazotation, **20**, 294.

— (3-BROMO- α -ACÉTYL-). Prépr. Propr. **20**, 400.

— (DIAMINOMÉTHOXY-). Prépr. Propr. Diazotation, **20**, 293.

— (DIOXO-). Prépr. Propr. **20**, 860.

— (*m*-DIMÉTHOXYPHÉNYL-). Prépar. Propr. Déméthylation, **20**, 757.

— (DINITROMÉTHOXY-). Prépr. Propr. Réduction, **20**, 293.

— (*m*-DIOXY-). Format. Propr. **20**, 757.

— (IODO). Prépr. Propr. **20**, 860.

COUMARONE. Synthèse (*Stoermer*), **20**, 84.

— (α -ACÉTYL-). Synthèse, propriétés, constitution, fusion potassique, oxydation, **20**, 88.

— (CÉTO-). Synthèse, **20**, 86.

— (DIMÉTHYL-). Synthèse et propriétés des isomères *o*, *m*, *p*, **20**, 85.

— (*p*-ÉTHYL-). Synthèse, propriétés, constitution, **20**, 86.

— (MÉTHYL-). Prépr. Propr. Picrale, constitution des isomères *o*, *m*, *p*, **20**, 85.

— (TRIMÉTHYL-). Synthèse, propriétés, constitution, **20**, 85.

— (1,2,6-TRIOXYDIHYDRO-). Format. Propr. **20**, 516.

COUPLES VOTAÏQUES. Pile-étalon Latimer-Clark, **20**, 1. — Diverses piles-étalons (*Mac-Intosh*), **20**, 588.

CRÉOSOTE. Réaction différentielle des créosotes et gáiacols **19**, 191.

o-CRÉSOL. Action du brome en prés. de AlBr_3 , **19**, 757.

— (CHLORONITROSO-). Prépar. Propr. **20**, 401.

— (NITROSO-). Prépr. Action du chlore en solution chloroformique, **20**, 401. — Action du peroxyde d'azote, **20**, 863.

— (TÉTRABROMO-). Préparat. Propr., **19**, 757.

m-CRÉSOL. Action du brome en prés. de AlBr_3 , **19**, 757.

— (CHLORONITROSO-). Préparat. Propr., **20**, 401.

— DIACÉTYL-). Prépr. Propr. Sel de *k*, action de l'ammoniaque, **20**, 135.

— (*o*-NITRO-). Prépr. Propr. de l'éther méthylique et sa condensat. avec l'oxalate d'éthyle en prés. d'éthylate de sodium, **20**, 511.

— (*p*-NITRO-). Condensat. de l'éther méthylique avec l'oxalate d'éthyle en prés. d'éthylate de sodium, **20**, 511.

— (NITROSO-). Prépr. Propr., **20**, 401.

— (TÉTRABROMO-). Prépr. Propr., **19**, 757. — Format. par la bromuration du thymol en présence de AlBr_3 , **19**, 758.

p-CRÉSOL. Action du brome en prés. de AlBr_3 , **19**, 757.

— (TÉTRABROMO-). Préparat. Propr., **19**, 757.

o-CRÉSOTIQUE (Acide MÉTHYLÈNEDI-). Prépr. Propr. Mat. color. fournies par son oxydation au moyen de AzO_3 , **20**, 292.

CRISTALLISATION. Identité cristallographique des asparagines dextrogyre et lévogyre, **19**, 38. — Etude cristallographique de la 1,5-diphényl-3-méthylpyrrolone, **19**, 396. — Forme cristalline de la lorandite, **20**, 120.

— Structure cristalline des pépites d'or et des lingots d'or, **20**, 246. — Relation entre la sursaturation et la forme cristalline, **20**, 305. — Cristallisation fractionnée des sels, **20**, 381. — Sur les phénomènes lumineux dans la cristallisation (*Baudrowsky*), **20**, 498. — La forme des atomes déduite du mode de cristallisation des éléments (*Addison*), **20**, 639.

γ -CROTONOLACTONE (PHÉNYL-). Format. Structure, **20**, 209.

CROTONIQUE (Acide). Chaleur de neutralisat. par KOH , **20**, 77.

— (Acide PHÉNYL- α oxy-). Prépr. Propr. Sels, amide, conversion par HCl en acide benzoylpropionique, **20**, 201.

— Transformat. en acide phényldibromoxybutyrique par fixation de Br_2 , réduction par l'amalgame de sodium en acide phénylisocrotonique, **20**, 210.

CROTONIQUE (Aldéhyde). Condensation avec l'acide cyanacétique, **19**, 210.

— Prépr. Propr. de la cyanhydrine, **20**, 211.

CRYSCOPIE. Constante cryoscopique de l'eau, **19**, 10. — Cryoscopie et pression osmotique (*Reychler*), **19**, 102; observations sur ce memoir (*Le Chatelier*), **19**, 163.

CUIVRE. Analyse des boues précipitées au cours de l'affinage électrolytique du cuivre (*Holland*), **19**, 470; (*Keller*), **20**, 4. — Dosage de l'oxygène (oxydule de cuivre) dans le cuivre commercial (*Lucas*), **19**, 785. — Dosage colorimétrique du cuivre (*Lucas*), **19**, 815. — Séparation du

- cuivre et de l'antimoine (*Lucas*), **19**, 817. — Action de l'hydrogène sulfuré sur les sels de cuivre (*Coppock*), **20**, 424. — Méthodes analytiques pour la détermination du cuivre (*Sostegni*), **20**, 432. — Modification du procédé de dosage volumétrique du cuivre par le cyanure de potassium (*Brearley*), **20**, 432, 433. — Dosage volumétrique du cuivre (*Garrigues*), **20**, 433.
- (ACÉTATE DE). Action sur le β -naphthol, **19**, 610.
- (CHLORATE BASIQUE DE). Prép. Propr. d'un chlorate basique de cuivre cristallisé et son isomorphisme avec la variété clinorhombique de la gerhardtite, **19**, 948, 949.
- (CHLORURES DE). Action du chlorure cuivreux sur les nitriles (*Rabaud*), **19**, 675, 785. — Combinaison de $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}^{\text{I}}$ avec l'acétylène, **19**, 937.
- (ORTHOPHOSPHATE DE). Influence de la température sur la réaction de ce sel vis-à-vis de $\text{H}^{\text{I}}\text{S}$, **19**, 638.
- (OXYCHLORURES DE). Combinaison de l'acétylène avec un oxychlorure cuivreux, **19**, 1031.
- (OXYDULE DE). Son dosage dans le cuivre commercial (*Lucas*), **19**, 795; méthode de Hanpe modifiée, **19**, 797.
- (PYROPHOSPHATE DE). Influence de la température sur la réaction de $\text{H}^{\text{I}}\text{S}$ vis-à-vis du pyrophosphate cuivreux, **19**, 638.
- (SÉLÉNATE DE). Prép. et emploi de ce sel pour la préparation de l'acide sélénique, **19**, 1023.
- (SULFATES DE). Sur l'existence d'un sulfate cuivreux (*Joannis*), **19**, 193. — Détermination du fer dans le sel commercial, **20**, 837.
- SULFATE DE AM ET DE . Hydrolyse de ce sel, **20**, 836.
- CUMINALBENZYLPHÉNYLHYDRAZONE. Prép. Propr., **20**, 101.
- CUMINIQUE (Acide HEXAHYDRO-) [ou *p*-isopropylcyclohexanecarbonique]. Prép. Propr. Ether méthylique, amide, anilide, **20**, 767.
- CYANAMIDE. Action sur le bromanile en prés. de la potasse, **19**, 318; — sur le chloranile en prés. de la potasse, **19**, 338.
- (ARGENT-). Prép. et chal. de formation, **19**, 95.
- (CHLORO-). Chaleur de combustion, **19**, 95.
- CYANHIDRIQUE (Acide [ou méthane-nitrile]). Recherches sur la présence de ce corps chez diverses plantes, **19**, 130, 370. — Combinaison avec $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}^{\text{I}}$, **19**, 785. — Préparation par l'action de $\text{SO}^{\text{II}}\text{H}^{\text{I}}$ sur le cyanure de potassium, **20**, 533. — Préparation et constitution du sesquichlorhydrate et son emploi en synthèse, **20**, 806.
- CYANIQUE (Acide) Chaleur de format. de l'acide cyanique liquide, **19**, 199.
- CYANOGENE. Combinaison avec le chlorure cuivreux, **19**, 786. — Sa fixation sur le sodiummalonate d'éthyle, **20**, 319.
- CYANURES. Réaction des cyanures sur les hyposulfites, **20**, 533. — Nouveau mode de formation des cyanures d'acides organiques, **20**, 715.
- CYANURIQUE (Acide). Formule de constitution, **19**, 198.
- (Acide MÉTHYL-). Prépar. Propr. Conversion en isocyanurate de méthyle, **20**, 216.
- CYANURIQUE (CHLORURE). Prép., **19**, 36. — Propr. Chaleurs de combust. et de format., **19**, 37.
- CYCLOFORMAZYLMÉTHYLCÉTONE. Prép. Propr., **20**, 563. — Réduction par le sulfure ammoniac, action de la phénylhydrazine, **20**, 564.
- CYCLOGÉRANIQUE (Acide DIOXYDIHYDRO-). Format. Propr. Structure, **19**, 843.
- CYCLOHEPTANE [ou subérane]. Dérivés divers, **20**, 507.
- CYCLOHEPTANÉMÉTHYLOÏQUE (Acide). Format. Propr., **20**, 930.
- (Acide THIBROMO-). Format. Propr., **20**, 930.
- CYCLOHEPTÈNEMÉTHYLOÏQUE (Acide BROMO-). Prép. Propr. Sels, amide, **20**, 930.
- (Acide DIBROMO-). Prépar. Propr., **20**, 930.
- (Acide TÉTRABROMO-). Prép. Propr., **20**, 930.
- CYCLOHEXADIÈNE (TRIMÉTHYL-1.3.3-CHLORO-5-). Prép. Propr., **20**, 56.
- CYCLOHEXANE [ou hexaméthylène, ou naphène de Markownikoff]. Recherches sur la série hexaméthylénique (*Zelinsky*), **20**, 126; (*Markownikoff*), **20**, 853. — Action de H^{I} sur cet hydrocarbure et sur ses dérivés, **20**, 855.
- AMINO- [ou naphténamine de Markownikoff]. Prép. Propr. Sels, dérivé benzoylé, **20**, 854.
- CHLORO- [ou chlorure d'hexanaphyle]. Prép. Propr. Action de la potasse alcoolique, **20**, 853.
- DICHLORO- I . Propr., **20**, 853.
- DIMÉTHYL-1.3- [ou hexahydro-m-xylène]. Prép. Propr., **20**, 54.
- IODO- I . Prép. Propr., **20**, 853.
- MÉTHYL- [ou hexahydrotoluène]. Prép. Propr., **20**, 53. — Isomérisation, **20**, 126.
- MÉTHYLISOPROPYL- [ou *m*-menthane]. Prép. Propr., **20**, 54.

- (NITRO-). Prépar. Propr. Réactions, action de la poudre de zinc en prés. d'ac. acétique cristallisable, **20, 854.**
- (TRIMÉTHYL-1.3.3-). Prépar. Propr., **20, 57.**

CYCLOHEXANEDIOL-1.2 [ou naphtène-glycol de Markownikoff]. Préparat. Propr., **20, 855.**

CYCLOHEXANOL-5 [ou naphténol de Markownikoff]. Préparat. Propr., **20, 854.**

- (cis-DIMÉTHYL-1.3-) [ou hexahydro-1.3.5-xylénol]. Prépar. Propr. Dérivé acétylé, phényluréthane, bromure, iodure, **20, 53.**

- (trans-DIMÉTHYL-1.3-), Prépar. Propr., **20, 53.**

- (cis-MÉTHYL-1-) [ou hexahydro-*m*-crésol]. Purificat. Propr. Ether acétique, phényluréthane, chlorure, bromure, iodure, oxydation par CrO_3 , **20, 52.** — Réduction de l'iodure par la poudre de zinc et l'acide acétique, **20, 53.**

- (trans-MÉTHYL-1-). Préparat. Propr., **20, 55.**

- (cis-MÉTHYL-1-ISOPROPYL-3-) [ou cis-menthol symétr.]. Prépar. Propr. Acétate, phényluréthane; chlorure, bromure et iodure de menthyle symétr. Oxydation par le mélange chromique, **20, 54.**

- (trans-MÉTHYL-1-ISOPROPYL-3-). Prépar. Propr., **20, 55.**

CYCLOHEXANONE-5. Cyclohexanones dérivées des cyclohexanols *cis* et *trans*, leur réduction par le sodium et l'alcool absolu, leurs semicarbazones, **20, 55.** — Prépar. Propr. de la naphténecétone de Markownikoff, **20, 854.**

- (DIMÉTHYL-1.3-). Prépar. Propr. Semicarbazone, deshydratation par P^2O_5 , **20, 53.**

- (MÉTHYL-1-). Modes de préparat. Propr., **20, 52.** — Semicarbazone, deshydratation par P^2O_5 , **20, 53.**

- (MÉTHYL-1-ISOPROPYL-3-) [ou menthone symétr.]. Prépar. Propr. Semicarbazone, **20, 54.**

CYCLOHEXANONE-5-SULFONIQUE-1 (Ac. TRIMÉTHYL-1.3.3-). Prépar. Propr. Sel de Ba, **20, 362.**

CYCLOHEXÈNE. Propriétés de quelques cyclohexènes substitués dérivés des *trans*-cyclohexanols, **20, 55.** — Prépar. Propr. du naphtylène de Markownikoff, **20, 854.** — Dichlorure-1.2 et dibromure-1.2, **20, 855.**

- (DIMÉTHYL-1.3-) [ou tétrahydro-*m*-xylène]. Prépar. Propr. Dibromure, **20, 53.**

- MÉTHYL-1 [ou tétrahydrotoluène]. Prépar. Propr. Dibromure, **20, 53.**

- MÉTHYL-1-ISOPROPYL-3- [ou *m*-menthène]. Prépar. Propr. Dibromure, **20, 54.**

- (MÉTHYL-3-TRIPHÉNYL-4.5.6-CÉTO-) Format. Oxime, **20, 924.**

- (TRIMÉTHYL-1.3.3-). Prépar. Propr. **20, 57.**

- (TRIMÉTHYLAMINO-5-). Voy. Isophorylamine.

CYCLOHEXÈNE-1-ONE-3 (MÉTHYL-1- Réduction par l'amalgame de sodium ou d'aluminium, **20, 826.**

CYCLOHEXÉNONE-5). Constitution de cyclohexénones dérivées des 1.5 dicétones; leur nature cétonique, **20, 51.** — Transformation directe des cyclohexénones en cyclohexanones, **20, 55.**

- (MÉTHYL-1-). Propriétés, fonction cétonique et alcoolique, **20, 51.** — Action de l'hydroxylamine, **20, 660.**

- (MÉTHYL-1-ISOPROPYL-3-). Ses oximes stéréo-isomériques, **20, 52.** — Semicarbazone, **20, 54.**

- (TRIMÉTHYL-1.3.3-). Voy. Isopnone.

CYCLOPENTANE (AMINOÉTHYLPENTAMÉTHYL-). Prépar. Chlorhydrate, bromhydrate, chloroplatinate, **20, 9.**

- (AMINOHEPTACHLOROCÉTO-). Prépar. Propr., **20, 312.**

- (HEXACHLORO-*m*-DICÉTO-). Format. Constitution, **20, 311.** — Propr. Action de l'ammoniaque, **20, 312.**

- (MÉTHYL-) [ou méthylpentaméthylène]. Sa présence dans le pétrole du Caucase, **20, 741.**

CYCLOPENTANEDIONE-1.2-) [ou 1.2-dicétopentaméthylène]. Prépar. Propr. Oxime, dihydrazone, monoanile, **20, 126.**

- (TRIBROMO-). Prépar. Propr., **20, 126.**

CYCLOPENTÈNE-1 (ACÉTYLAMINOPENTAMÉTHYL-). Prépar. Propr. Iodhydrate, picrate, chloraurate, chloroplatinate, **20, 8.**

- (ACÉTYLPENTAMÉTHYL-) [ou méthyl-2-diméthyl-4-diméthyl-5-éthanone-1-3'-cyclopentène, ou désoxymésityloxyde]. Prépar. Propr., **20, 7.** — Oximes α et β et leurs chlorhydrates, **20, 8.**

- (AMINOPENTACHLOROCÉTO-). Prépar. Propr. Action du chlore sur sa solution acétique, **20, 312.**

- (DICHLORODICÉTO-). Prépar. Propr. Action du chlore, **20, 312.** — Doublerment par la potasse en acide trichloracrylique, **20, 313.**

- (HEXACHLOROCÉTO-). Action de l'ammoniaque, **20, 311.**

CYCLOPENTÈNE-2) (TRIMÉTHYL-1.1.2-). Mode de formation, **19, 700.** — Propriétés et dérivés divers, **19, 701.** — Transformation par oxydation permanganique en acide diméthyl-3-hexanone-2-oïque-6 (*Blanc*), **19, 702.** — Son obtention dans la

- décomposition des acides sulfoamphylique et camphorique, **19**, 705.
— Constitution probable de son isomère, **19**, 706.
- CYCLOPENTÈNEMÉTHYLAL-1. Préparat. Propr. Semicarbazone, phénylhydrazone, **20**, 908.
- CYCLOPENTÈNEMÉTHYLOÏQUE-1 (Acide). Préparat. Propr. Sels, **20**, 908.
- Δ^1 -CYCLOPENTÉNOL (PENTAMÉTHYL-). Prépar. Propr. Oxydation par CrO_3 , **20**, 9.
- CYCLOPROPANE [ou triméthylène]. Action d'une haute température sur cet hydrocarbure, **20**, 617.
— (ACÉTYL-). Prépar. Produits résultant de son oxydat. par MnO_4K , **20**, 851.
- p-CYMÈNE [ou méthyl-p-isopropylbenzène]. Action du brome en pres. de AlBr_3 , **19**, 758.
- CYNURÉNIQUE (Acide) [ou oxyquinoléinecarbonique]. Dosage dans l'urine du chien, **20**, 626. — Son sort dans l'organisme, **20**, 627.
- D**
- DÉCANÈ. Prés. du décanè normal et d'un décanè secondaire dans le pétrole de Pensylvanie, **20**, 367.
- DÉCARBUSÉINE. Format. Propr., **20**, 949.
- DÉCOMPOSITIONS. Influence de l'oxygène sur la décomposition des hydracides par les métaux (et spécialement par le mercure. (*Berthelot*), **19**, 94. — Décomposit. des combinaisons halogénées organiques sous l'infl. de l'ébullition prolongée (*Vandeweyer*), **19**, 128. — Doubles décompositions entre sels solubles pouvant donner d'autres sels solubles à l'état de pureté (*Roca*), **19**, 132. — Deux modes de décomposit. de quelques éthers thiocyaniques, **19**, 366. — Décomposition électrolytique des solutions aqueuses (*Nernst*), **20**, 2. — Décomposit. des éthers des acides sulfoniques par l'eau, par les acides et par les sels, **20**, 221. — Décomposit. des sels doubles par l'eau (*Rimbach*), **20**, 642. — Produits de décomposit. explosive des corps nitrés mélangés à des oxydants (*Goettig*), **20**, 642. — Voy. aussi DÉPLACEMENTS.
- DÉDOUBLEMENTS. Dédoublément du gentianose par les ferments solubles, **19**, 430. — Sur un produit de dédoublément de l'albumine, l'acide ovalbuminique (*Albahary*), **19**, 1034.
— Produits de dédoublément de l'albumine par la digestion (*Fraenkel*), **20**, 59.
- DÉGRAS. Recherches sur les dégras naturels et artificiels, **20**, 264.
- DÉHYDROANISALPHÉNYLHYDRAZONE. Prépar. Propr., **20**, 100.
- DÉHYDROBENZALPHÉNYLHYDRAZONE. Schéma de constitution, action du chlorure de benzoyle, préparation, dérivés acétylé et nitrosé, conversion en dibenzaldiphénylhydrotétrazone, **20**, 102.
- DÉHYDROCUMINALPHÉNYLHYDRAZONE. Prépar. Propr., **20**, 100.
- DÉHYDROFURFURALPHÉNYLHYDRAZONE. Prépar. Propr., **20**, 100.
- DÉHYDROMUCIQUE (Acide). Mode de formation, **20**, 460.
- DÉNITRIFICATION. Culture du bacillus denitrificans agilis, **20**, 190.
- DENSITÉS. Détermination de la densité des gaz sur de très petits volumes (*Schloesing fils*), **19**, 192, 314, 368. — Densité de quelques gaz (*Raileigh*), **20**, 418.
- DENSITÉS DE VAPEUR. Densité de vapeur du chlorhydrate d'ammoniaque sec (*Gutmann*), **20**, 308; (*Baker*), **20**, 691.
- DÉPLACEMENTS. Décomposition des phosphates normaux par le gaz HCl , de Ag_2SO_4 par H_2S sec (*Colson*), **19**, 5, 133. — Causes du déplacement réciproque de deux acides (*Colson*), **19**, 364. — Voy. aussi DÉCOMPOSITIONS.
- DÉSOXYRENZOÏNE. Condensat. avec l'acide isatique, **20**, 485.
- β -DÉSOXYBENZOÏNECARBONIQUE (Acide). Nouveau mode de formation, conversion en isobenzylidènephthalide, **20**, 396.
- DÉSOXYPHORONE. Prépar. Propr. Combinaison avec l'hydroxylamine, réduction par la poudre de zinc et SO_4H_2 , **20**, 9.
- DÉSOXYPHOROPINACONE. Prépar. Propr., **20**, 9.
- DESSICCATION. Dessiccation du gaz ammoniac et du gaz chlorhydrique (*Baker*), **20**, 691.
- DEXTRENE. Détermination de la dextre dans le chocolat, **20**, 447.
- DIACÉTALS. Prépar. Propr. du diacétal de la pyrocatechine, **19**, 761, 764.
- DIACÉTONALCAMEINE (α -MÉTHYLVINYL-). Prépar. Propr. Hydrate, bromhydrate, chloraurate, chloroplatinate, dérivé β -phénylglycolique, **20**, 42.
— (β -MÉTHYLVINYL-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, chloraurate, chloroplatinate, dérivé β -phénylglycolique, **20**, 42.

- (α -PHÉNYLGLYCOLYL-Az-MÉTHYL-VINYL-). Prép. Propr. Chlorhydrate, sulfate, picrate, **20**, 42.
- (β -PHÉNYLGLYCOLYL-Az-MÉTHYL-VINYL-). Prép. Propr. Chlorhydrate, chloraurate, chloroplatinate, **20**, 43.
- (PHÉNYLGLYCOLYL-VINYL-). Prépar. Propr., **20**, 368.
- (VINYL-). Méthylation des deux isomères α et β , **20**, 42. — Action de BrH , **20**, 567; — de IH , **20**, 568.
- DIAÉTÉONITRILE. Action sur les aldéhydes, **20**, 13.
- DIAÉTYLE [ou *butanedione-2,3*]. Synthèse en partant de l'éthanal, **20**, 847.
- DIALLOGITE. Product. artificielle, **19**, 35.
- DIALYSE. Les enzymes sont-elles dialysables, **20**, 789.
- DIAMANT. Production du diamant (*Majerana*), **20**, 67.
- DIAMINES. Action du chlorure de *m*-nitrobenzoyle sur les *o*-diamines monosubstituées, **19**, 518; — du chlorure de nitrosyle sur les diamines diprimaires, **20**, 918.
- DIANISALDIPHÉNYLHYDROTÉTRAZONE [ou di-*p*-méthoxybenzalaldiphénylhydrotétrazone]. Prép. Propr., **20**, 100.
- DIARSONIUM. Préparation des dérivés de l'hexalcoyldiarsonium, **20**, 542.
- (HEXABUTYL-). Iodure, chlorure, iodomercurate, chloromercurate, chloroplatinate, **20**, 543.
- (HEXAÉTHYL-). Chlorure, iodure, iodomercurate, chloromercurate, chloroplatinate, **20**, 543.
- (HEXA-ISOPROPYL-). Iodure, chlorure, iodomercurate, chloromercurate, chloroplatinate, **20**, 543.
- (HEXAMÉTHYL-). Iodure, iodomercurate, chloroplatinate, **20**, 543.
- (HEXAPROPYL-). Iodure et son chloromercurate, iodomercurate, oxalate, chlorure, etc., **20**, 543.
- DIASTASES. Nature chimique de la diastase du malt (*Wroblewski*), **20**, 189, 634. — Nature chimique de l'amylase (*Osborne*), **20**, 635.
- DIAZOAMIDES (Composés). Action de l'acide benzenesulfonique, **20**, 562.
- DIAZOAMIDOBENZÈNE. Format. et propriétés d'un isomère, **20**, 33.
- DIAZOBENZÈNE. Transformat. de la phénylhydrazine en diazobenzène, **20**, 33. — Condensat. du chlorure de diazobenzène avec la cyanacétate d'éthyle, avec les bromacétate et chloracétate d'éthyle (*Wedekind*), **20**, 234; (*Weinbach*), **20**, 872. — Action du chlorure de diazobenzène sur la benzenylanilidoxime, **20**, 443. — Condensat. du chlorure avec l'acide santoneux, **20**, 830.
- (Bromo-). Décomposition des sels des isomères *o*, *m*, *p*, par l'alcool (*Cameron*), **20**, 475. — Prép. Propr. du thiocyanure de *p*-bromodiazobenzène et sa transposition en bromure de *p*-thiocyanodiazobenzène (*Hirsch*) **20**, 668.
- (CHLORO-). Action de l'éthanol sur les sels des trois isomères *o*, *m*, *p* (*Cameron*), **20**, 475. — Prép. Propr. des thiocyanures des chlorodiazobenzènes et leur transposition en chlorures de thiocyanodiazobenzène (*Hirsch*), **20**, 668.
- (NITRO-). Action du méthanol sur les sels de nitrodiazobenzène (*Weide*) **20**, 473.
- (TRIBROMO-). Propriétés et isomérisation du thiocyanure (*Hirsch*), **20**, 669.
- DIAZOBENZÈNESULFONIQUE (Acide). Réaction sur le chlorhydrate de diméthylaniline en prés. de HCl en excès, **20**, 95. — Préparat. de l'acide *o*-diazobenzènesulfonique et sa décomposition par le méthanol et l'éthanol dans diverses conditions, **20**, 703.
- DIAZOBENZÈNIMIDE. Action sur l'acétylénediacétate de méthyle, **20**, 724; — sur le phénylpropionate d'éthyle, **20**, 726.
- DIAZOCYANURES. Formation des diazocyanures *syn* et *anti* et des diazimidocyanures, **20**, 562. — Action de l'acide benzenesulfonique sur les diazocyanures, **20**, 562.
- DIAZOÏQUES (Composés). Produits d'addition avec l'acide benzenesulfonique, **20**, 35. — Remplacement partiel d'un groupement diazoïque par l'hydrazine dans le chlorure de tétrazodiphényle (*Wedekind*), **20**, 476. — Étude physicochimique sur les diazoïques normaux, **20**, 774.
- DIAZOMÉTHANE. Action sur le nitrosobenzène (*de Pechmann*), **20**, 95, 251; — sur les bases nitrosées aromatiques, **20**, 351; — sur le nitrosophénol, **20**, 351; — sur les dérivés de substitution du nitrosobenzène, **20**, 509. — Éthérification des acides benzenecarboniques au moyen du diazométhane, **20**, 513. — Action du diazométhane sur quelques nitramines et sur les dérivés nitrés aromatiques, **20**, 686.
- DIAZONIUM. Prép. Propr. des cyanures de diazonium et de leurs sels doubles, **20**, 34. — Prépar. Propr. Réactions de l'hydrate de diazonium en solution aqueuse (*Hantzsch*), **20**, 414. — Thiocyanures de diazonium halogénés et leurs transformations isomériques (*Hirsch*), **20**, 668. — Étude physicochimique sur les sels

- de diazonium, l'hydrate de diazonium et les diazoïques normaux (*Davidson et Hantzsch*), **20**, 774.
- Produits d'addition des sels de diazonium avec les phénols et avec l'acide acétique (*Hantzsch*), **20**, 942.
- DIAZOPHÉNOL.** Prépr. Propr. des chlorhydrates des isomères *o*, *m*, *p* et action du méthanol sur ces chlorhydrates, **20**, 475.
- DIAZOSANTONEUX (Acide).** Prépr. Réduction par $\text{SnCl}^4 + \text{HCl}$, **20**, 830.
- DIAZOSULFONES.** Leur formation par l'action de l'acide benzenesulfonique sur les diazoxydes ou les diazocyanures ou les dérivés diazoamidés, **20**, 562.
- DIAZOTATION.** Les groupes méthoxyles entravent la diazotation de quelques bases aromatiques (*Bignelli*), **20**, 293. — Diazotation de la diaminométhoxycoumarine, de la diaminodiacétylhydroquinone, de l'aminotriméthylpyrogallol, **20**, 294; — du 5.8-dichloro-2-aminonaphtalène, **20**, 470; — de la tribromo-3-naphtylamine, **20**, 471; — de la nitrosophénylhydroxylamine, **20**, 560.
- o*-DIAZOTOLUÈNE.** Prépr. Propr. de l'azotate et du sulfate; action du méthanol sur le sulfate, **20**, 474.
- p*-DIAZOTOLUÈNE.** Action du méthanol sur le sulfate et l'azotate en prés. de divers agents, **20**, 472.
- (3.5-DIBROMO-). Propriétés et produits d'isomérisation du thiocyanure, **20**, 669.
- p*-DIAZO-*o*-TOLUÈNESULFONIQUE (Acide).** Décomposition par le méthanol en prés. du méthylate ou de l'éthylate de sodium, **20**, 563.
- DIBENZALDIPHÉNYLHYDROTÉTRAZONE.** Format. Constitution, **20**, 102.
- DIBENZAMIDE (ÉTHYL-).** Prépr. Propr. **20**, 283.
- DIBENZÉNYLHYDRAZINE.** Structure, propriétés, conversion en diphenyltriazo, **20**, 147.
- (GLYOXALÈNE). Formule de structure, **20**, 147.
- DIBENZYLACÉTONE.** Condensation avec l'acide isatique, **20**, 884.
- DIBENZYLDISULFONIQUE (Acide *p*-DINITRO-).** Prépr. Propr. Réduction (*Ris et Simon*), **20**, 81, 391; (*Green et Wuhl*), **20**, 250.
- DIBENZYLE (*o*-DINITROCYANO-).** Recherches de Gabriel et Eschenbach, **20**, 251.
- DIBUTYRYLE [ou dibutyrate de dipropylacétyléneglycol].** Prépr. Transformation en butyrolène par la potasse alcoolique, **20**, 651.
- DICAMPHANAZINE.** Action physiologique, **20**, 190.
- DICAMPHANHEXANAZINE.** Action physiologique, **20**, 190.
- DICAMPHÈNE.** Sur un hydrure de dicampène cristallisé, **19**, 318.
- DICÉTONES.** Condensation des β -dicétones avec la semicarbazide (*Bouveault*), **19**, 77. — Dicétones du tétrahydro- β -oxazol dérivées des phényluréthanes de quelques oxyacides (*Lambling*), **19**, 779. — Transformation en α -dicétones des cétones de la forme $\text{R.CH}^2\text{-CO-CH}^2\text{.R}$ (*Fileti et Ponzio*), **20**, 6. — Dicétones dérivées de l'azimidobenzène (*Zincke*), **20**, 800.
- DICUMINALDIPHÉNYLHYDROTÉTRAZONE.** Prépr. Propr., **20**, 100.
- DIDYME.** Spectres des différents composés des didymes (*Urbain*), **19**, 6. — Nature du didyme qui accompagne l'yttria provenant des sables monazités (*Urbain*), **19**, 381, 482. — Recherches sur le didyme (*Dennis et Chamot*), **20**, 384.
- DIÉTHYLACÉTAL [ou diéthoxyéthane].** Mode de préparation, **20**, 200.
- DE L'ACROLEINE [ou du propène-1-*al*]. Prépr. Propr. Dédoublement par HCl , fixation de ClOH aqueux, **20**, 744.
- DE LA BENZALDÉHYDE. Préparat., **20**, 200.
- DU CHLORO-1-OXY-2-PROPANAL-3 [ou de l'aldehyde oxychloropropylque]. Prépr. Propr. Distillation sur KOH en poudre, **20**, 744.
- DU CHLORO-1-PROPANAL-3. Prépr. Propr. Distillation avec KOH pulvérisée, **20**, 744.
- (CRÉSOXYL-). Propr. des isomères *o*, *m*, *p* et des hydrates correspondants, **20**, 81.
- (DICHLORO-). Action sur la pyrocatéchine disodée, **20**, 516.
- DE L'ALDÉHYDE ÉPIHYDRIQUE [ou glycidique]. Prépr. Propr., **20**, 744.
- DE L'ÉTHOXYBROMOPROPANAL. Prépr. Propr., **20**, 200.
- (*p*-ÉTHYLPHÉNOXY-). Propr., **20**, 85.
- DE L'ALDÉHYDE GLYCÉRIQUE [ou du propanediol-1.2-*al*-3]. Modes de préparat. Propr. Dédoublement par les acides minéraux, **20**, 744.
- DE L'ALDÉHYDE LÉVULIQUE. Prépr. Propr., **20**, 285.
- (NAPHTOXYL-). Prépr. Propr. des isomères α et β , de leurs hydrates, semicarbazones, oximes, etc., **20**, 82, 83.
- DE LA 2-NITRO-3.6-DICHLOROBENZALDÉHYDE. Prépr. Propr., **20**, 407.
- DE L'ENANTHOL. Prépr. Propr., **20**, 200.
- DU PROPANAL-3. Préparat., **20**, 200.
- (XYLÉNOL-). Propr. des isomères *o*, *m*, *p*, **20**, 85.

- DIÉTHYLAMINE. Perbromure, **20**, 282.
 — (XYLYLÈNE-BIS-). Préparat. Propr., **20**, 440.
 — (XYLYLÈNEPIPÉRIDYL-). Préparat. Propr. Iodométhylate, chloroplatinate, **20**, 440.
 DIPURFURALDIPHÉNYLHYDROTÉTRAZONE. Préparat. Propr., **20**, 100.
 DIINDYLE (PENTACÉTYLOXYAMINO-). Préparat. Propr., **20**, 604.
 DIISOBUTYLAMINE (XYLYLÈNE-BIS-). Préparat. Propr., **20**, 440.
 — (XYLYLÈNEPIPÉRIDYL-). Préparat. Propr., **20**, 440.
 DIISOPROPYLCÉTONE. Condensat. de la phénylhydrazonesous l'infl. de $ZnCl_2$, **20**, 878.
 DIISOPROPYLE [ou tétraméthyléthane]. Voy. BUTANE (2-3-DIMÉTHYL-).
 DILATATIONS. Sur la dilatation des solutions de sels ammoniacaux, **20**, 692.
 DIMÉTHYLACÉTAL DE L'ALDÉHYDE ANISIQUE. Préparat. Propr., **20**, 200.
 — DE LA BENZALDÉHYDE. Préparat. Propr., **20**, 467.
 — DE L'ALDÉHYDE CINNAMIQUE. Préparat. Propr. Réduction par le sodium et l'alcool absolu, **20**, 928.
 — DE LA 2,5-DICHLOROBENZALDÉHYDE. Préparat. Propr., **20**, 467.
 — DE L'ALDÉHYDE GLYCOLIQUE. Préparat. Propr., **20**, 200.
 — DE L'ALDÉHYDE LÉVULIQUE. Préparat. Propr., **20**, 285.
 — DE L'O-NITROBENZALDÉHYDE. Préparat. Propr., **20**, 200.
 — DE LA p-NITROBENZALDÉHYDE. Préparat. Propr., **20**, 200.
 — DE LA 2-NITRO-3,6-DICHLOROBENZALDÉHYDE. Préparat. Propr., **20**, 467.
 — DU PHÉNYLÉTHANAL. Préparat. Propr., **20**, 928.
 — DE L'ALDÉHYDE PHÉNYLGLYCÉRIQUE [ou du *phenyl-1-propanediol-1-2-al-3*]. Préparat. Propr., **20**, 928.
 — DU PHÉNYLPROPANAL [ou de l'aldéhyde hydrocinnamique]. Préparat. Propr., **20**, 928.
 — DU PIPÉRONAL. Préparat. Propr., **20**, 201.
 — DE LA 2,4,6-TRIMÉTHYLBENZALDÉHYDE. Préparat. Propr., **20**, 467.
 DIMÉTHYLAMINE. Préparat. Propr. des perbromure, périodure et chloroiodure de diméthylamine, **20**, 281.
 — Sels doubles que forme la diméthylamine avec le chlorure de sélénosyle et avec le tétrabromure de sélénium, **20**, 734.
 DIMÉTHYLANILINE. Condensat. avec le chlorure de phényloxanthranol en prés. de $AlCl_3$, **19**, 438. — Condensat. avec l'éthylal et avec le méthylal, **19**, 986, 988. — Action du chlorure d'azote, **20**, 90, 442.
 — Etude dynamique des réactions entre le chlorhydrate de diméthylaniline et l'acide diazobenzènesulfonique en rés. de HCl en excès, **20**, 95. — Préparat. du chlorhydrate et du dichlorhydrate à l'état cristallisé (*Scholl et Escales*), **20**, 255. — Action de l'anhydride o-sulfobenzoiq. en prés. de POCl₃, **20**, 349. — Action du phénylnitrocarbinol, de l'anhydride azoteux, **20**, 405. — Sa formation directe par la réaction de la diméthylamine sur l'iodobenzène, **20**, 636; — sur le bromobenzène ou le phénol (*Menschoutkine jun.*), **20**, 867. — Préparat. du chlorhydrate, du bromhydrate et de l'iodhydrate (*Menschoutkine jun.*), **20**, 868.
 — (p-AMINO-). Dérivés divers, **20**, 155.
 — (NITRO-). Produits de réduction des nitrodiméthylanilines, **20**, 155.
 — (NITROSO-). Action du diazométhane, **20**, 351.
 — (THIONYL-p-AMINO-). Préparat. Propr., **20**, 871.
 DIMÉTHYL-CARBONYLISONITRAMINE. Voy. URÉE (DIMÉTHYLNITROSO-OXY-).
 DIMORPHISME. Dimorphisme de l'isomipinate monométhylque-2, **20**, 765.
 DINAPHTÉNYLHYDRAZINE. Préparat. Propr. Chlorhydrate, azotate, **20**, 150.
 β-DINAPHTOL [ou β-binaphtol]. Préparat. Propr., **19**, 610. — Action du dibrométhane en prés. de KOH, **19**, 611; — du chlorure de méthyle en prés. de KOH, **19**, 612. — Ether acétique du β-dinaphtol, **19**, 612.
 — (ETHANE-). Préparat. Propr., **19**, 611.
 — (MÉTHYLENE-). Préparat. Propr., **19**, 612.
 DINITROSACYLES. Modes de formation, constitution, dédoublement par HCl, réduction, **19**, 156. — Réaction sur les amines primaires, **19**, 157.
 DIOXINDOL (ÉTHYL-). Préparat. Propr., **20**, 232.
 — (PROPYL-). Préparat. Propr., **20**, 233.
 DIPHÉNOLS. Procédé de dosage des p-diphénols, **19**, 738. — Bromuration en prés. de $AlBr_3$, **19**, 759.
 DIPHÉNYLACÉTOBIDRAZINE. Préparat. Propr. Chlorhydrate, azotate, **20**, 149.
 DIPHÉNYLAMINE. p-AMINODIBROMO-. Préparat. Propr., **20**, 661.
 — (m-Oxy-). Action de l'anhydride phtalique, **20**, 716, 941.
 — (p-Oxy-). Action de l'anhydride phtalique, **20**, 716, 941.
 — (SALICYLIDÈNE-p-AMINO-). Action de la phénylhydrazine, **20**, 664.

— (TÉTRANITROMÉTHYL-). Prépr. Propr. Dérivés diaminodinitré et aminonitritré, action de l'acide azoteux et de l'anhydride acétique sur ce dernier, **20**, 722.

— (XYLYLENE-BIS-). Prépr. Propr., **20**, 440.

DIPHÉNYLE (*p*-CHLORO-*p*-PHÉNYL-). Prépr. Propr., **20**, 159.

— (*p*-DICHLORO-). Prépr. Propr. Oxydat. par CrO_3 , **20**, 159.

— (DIMÉTHOXY-). Prépar. Propr., **20**, 309.

DIPHÉNYLSULFONE (*p*-BENZOYL-). Prépr. Propr. Hydrazone, oxime, **20**, 549.

DIPHALIDEDIMÉTHYLCÉTONE. Prépar. Propr. Oxime, **20**, 925.

DIPROPYLAMINE. Perbromure, **20**, 282.

DIPULVIQUE (Acide). Propr., **20**, 110. — Composition, conversion en anhydride pulvique, **20**, 957.

DISAZOÏQUES (Combinaisons). Combinaisons disazoïques dérivées de la *m*-phénylènediamine, **20**, 295. — Nouv. mat. colorantes disazoïques de la série du benzène, **20**, 723. — Dérivés disazobenzéniques de quelques mat. color. jaunes naturelles, **20**, 873.

DISSOCIATION. Dissociation des carbures de baryum et de manganèse, **19**, 400. — Dissociat. électrolytique de quelques sels métalliques (*Lcy*), **20**, 113. — Relation entre la saveur des acides et leur degré de dissociation (*Richards*), **20**, 307.

— Dissociation électrolytique et pression osmotique (*Traube*), **20**, 307. — Le principe des dissociations préalables appliqué aux diverses réactions de la chimie du méthylène, aux doubles décompositions, condensations, transpositions moléculaires, etc. (*Nef*), **20**, 370 à 377. — Modes de dissociation de l'hydrate de chloral (*Nef*), **20**, 374. — Association ou dissociation? Réponse à MM. Crompton et Traube (*Jahn*), **20**, 578. — Recherches expérimentales sur la dissociation des corps dissous dans des mélanges d'eau et d'alcool (*Cohen*), **20**, 581. — Sur la dissociation dans les mélanges de solutions (*Fock*), **20**, 581. — Généralité absolue de la loi de dilution (*van Laar*), **20**, 582. — Relation entre les chaleurs de dissolution, la solubilité et le degré de dissociation (*Goldschmidt*), **20**, 582. — Détermination de la dissociation des électrolytes par la méthode du point d'ébullition (*Jones et King*), **20**, 630.

DISSOLUTION. Sur la vitesse de dissolution (*Noyes et Whitney*), **20**,

419. — Sur la théorie de la dissolution de M. Jakovkine (*Janatar*), **20**, 451; (*Flavitsky*), **20**, 452. — Voy. aussi SOLUTIONS.

DISTILLATION. Régulateur de vide pour distillations sous pression réduite (*Auger*), **19**, 418, 731.

DITHIOCARBONIQUE (Acide). Préparat. Propr. des éthers éthylénique et éthylique (*Konowaloff*), **20**, 840.

DITHIONIQUE (Acide). Sa séparation des autres acides du soufre, **20**, 903.

DITHIOSALICYLIQUE (Acide). Format. Propr. Sel de Am, éther éthylique, chlorure, **20**, 756.

DITOLYLAMINE (*p*-AMINO-). Formation Propr. Chlorhydrate, sulfate, dérivés acétylés, etc., **20**, 663.

DIURÉE (HEXAMÉTHYLÈNE-). Préparat. Propr., **20**, 143.

— (NONOMÉTHYLÈNE-). Prépar. Propr., **20**, 143.

DIURÉTHANES. Diuréthanes aromatiques de la pipérazine, **19**, 185, 764.

DIVALÉRYLE [ou diisovalérate de diisobutylacétylèneglycol]. Transformation en isovaléroïne par la potasse alcoolique, **20**, 651.

DIVARICATIQUE (Acide). Extract. Compos. Propr. Sel de Ba, **20**, 950.

DIVINYLE [ou crotonylène, ou érythrène]. Formation, **20**, 71.

— (MÉTHYL-). Voy. ISOPRENE.

DULCINE [ou *p*-phénétolurée]. Prépr. et détermination, **20**, 152.

DULCITE (DIMÉTHYLÈNE-). Prépr. Propr. Dibenzoate, diacétate, **20**, 11, 326.

DUODÉCANE. Présence d'un duodécane dans le pétrole de Pensylvanie, **20**, 967.

E

EAU. Constante cryoscopique de l'eau, **19**, 10. — Influence des composés avides d'eau sur la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène (*Berthelot*), **19**, 91. — Décomposition de l'eau par les sels de protoxyde de chrome (*Berthelot*), **19**, 1028. — Théorie de l'eau de cristallisation (*Salzer*), **20**, 82, 468. — Emploi du carbure de calcium pour la recherche de l'eau dans l'éther, le chloroforme, etc. (*Vitali*), **20**, 886.

Eaux minérales. Source bromo-iodurée de Salsomaggiore, **20**, 271. — Sur les gaz des thermes d'Abano, etc., **20**, 574. — Analyse de l'eau minérale de Saint-Omobono (Lom-

- bardie), **20**, 638. — Analyse de l'eau minérale des thermes de Saint-Agnes à Bagno di Romagna, **20**, 904.
- Eaux Naturelles.** Dosage de l'acide azotique dans les eaux de la Seine, de l'Yonne et de la Marne (*Schloesing*), **19**, 46. — Purification des eaux potables (*Guichard*), **19**, 588. — Analyse de l'eau du puits saint à la Mecque (*Greshoff*), **19**, 863. — Analyse de l'eau potable de Ferrare (*Garrelli*), **20**, 905.
- EAU OXYGÉNÉE.** Voy. **HYDROGÈNE (PEROXYDE D')**.
- EBULLIOSCOPIE.** Nouvelle modification de la méthode ébullioscopique (*Landsberger*), **20**, 419.
- ELAÏDIQUE (Acide).** Action de l'acide sulfurique, **20**, 848.
- ELECTRICITÉ.** Actions chimiques exercées par l'effluve électrique (*Berthelot*), **19**, 540, 541, 542, 668, 669, 824, 825, 826. — Constantes diélectriques de mélanges liquides, **20**, 3. — Propriétés électriques des gaz nouvellement préparés, **20**, 419. — Voy. aussi **CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE, ÉLECTROLYSE.**
- ELECTROLYSE.** Electrolyse de l'acide carbonique (*Bach*), **19**, 314; **20**, 743. — Analyse des boues précipitées au cours de l'affinage électrolytique du cuivre (*Holland*), **19**, 470; (*Keller*), **20**, 4. — Appareils pour l'analyse électrolytique (*Riban*), **19**, 738. — Production à volonté, dans le même bain, d'acétate ferreux ou ferrique suivant la densité du courant (*Arth*), **19**, 741. — Séparation du cuivre et de l'antimoine par l'électrolyse (*Lucas*), **19**, 817. — Séparation et dosage du plomb par voie électrolytique dans ses alliages, etc. (*Holland*), **19**, 911. — Décomposition électrolytique des solutions aqueuses (*Nernst*), **20**, 2. — Electrolyse des acides β -méthylglycidique et β -méthylglycérique, **20**, 76. — Préparation du thallium par électrolyse, **20**, 120. — Electrolyse de la pyridine (*Pincusson*), **20**, 175; (*Reitzenstein*), **20**, 176. — Electrolyse de quelques fluosels et fluoxysels, **20**, 424. — Dosage électrolytique du cadmium (*Wallace et Smith*), **20**, 432. — Préparation électrolytique de l'iodoforme, **20**, 456. — Electrolyse de certains composés dissous dans l'ammoniaque liquéfiée, **20**, 583. — Préparation électrolytique de l'hydrocotarine, **20**, 888.
- ÉLÉMENTS.** L'hélium et l'argon dans la classification périodique des éléments (*Wilde*), **19**, 30; (*Ramsay*), **20**, 65. — Analyse spectrale de éléments par l'emploi de sels fondus servant de dissolvant igné (*de Gismont*), **19**, 54, 57, 58, 548, 551, 742. — Nouvel élément constituant de l'air atmosphérique, le krypton (*Ramsay et Travers*). — Nouveaux gaz de l'air atmosphérique, le néon et le métargon (*Ramsay et Travers*), **19**, 934. — Relations entre les constantes thermiques des corps simples (*Deer*), **20**, 418.
- ÉMERAUDE.** Traitement industriel de l'émeraude au four électrique (*Lebeau*), **19**, 940.
- ENCHAINEMENT.** Etudes sur les réactions d'enchaînement (*Bischhoff*), **20**, 78, 92, 598.
- ÉNERGIE.** Sur les relations qui existent entre les énergies lumineuses et les énergies chimiques (*Berthelot*), **19**, 1019. — Sur l'énergie de certaines bases à fonctions mixtes, **20**, 113, 408. — Sur l'énergie de quelques acides sulfoniques du toluène et du xylène, **20**, 391.
- ENGRAIS.** Sur l'emploi des engrais en horticulture (*Hebert et Truffaut*), **19**, 644. — Mode particulier d'application des engrais par diffusion (*Hebert et Truffaut*), **19**, 651. — Pouvoir absorbant des litières pour le carbonate d'ammoniaque, **20**, 271. — Voy. aussi **PHOSPHATES, SUPERPHOSPHATES, etc.**
- ENTONNOIRS.** Entonnoir permettant d'évaporer le liquide, **20**, 851.
- ENZYMES.** Voy. **FERMENTS.**
- EPICHLORHYDRINE.** Action de la potasse caustique en présence d'accool, **20**, 434.
- EQUILIBRES CHIMIQUES.** Applications des lois de l'équilibre chimique à des combinaisons complexes inorganiques, **20**, 2. — Équilibre chimique entre l'éthanol et l'acide sulfurique, **20**, 6. — Deux phases liquides (*Bancroft*), **20**, 66. — Divers cas possibles d'équilibre entre liquides incomplètement miscibles (*Bancroft*), **20**, 378. — Examen d'un cas d'équilibre entre un corps et deux dissolvants (*Stschukreff*), **20**, 432. — Équilibres des stéréoisomères (*Bancroft*), **20**, 579.
- ERYTHRINE.** Extract. Propr., **20**, 381. — Constitution, **20**, 92.
- ESSENCE DE BASILIC.** Etude de l'essence française, **19**, 151; — de l'essence de la Réunion, **19**, 153; — de l'essence allemande, **19**, 154. — DE CAPARRAPI. Extract. Propr. et principes constitutifs de cette essence (*Tapia*), **19**, 547, 638. — Ana-

- lyse de l'essence dite noire, **19**, 642; — de l'essence blanche, **19**, 643.
- DE CITRON. Détermination du tétrébenthène ajouté à l'essence de citron (*Mancuso-Lima*), **20**, 448; (*Soldaini et Berté*), **20**, 896.
- DE CITRONNELLE. Analyse de cette essence (*Flatau et Labbé*), **19**, 548, 636. — Présence du citral dans cette essence (*Tiemann*), **19**, 894.
- DE GÉRANIUM. Analyse des essences de géranium d'Inde et de géranium Bourbon (*Flatau et Labbé*), **19**, 548, 635. — Acides contenus dans les diverses essences de géranium, **19**, 594. — Menthone de l'essence de géranium Bourbon (*Flatau et Labbé*), **19**, 739, 788.
- DE GIROFLE. Le résidu de l'essence traitée par les lessives étendues renferme du caryophyllène et de l'acétate d'eugénol, **20**, 58.
- DE LEMON-GRASS [ou essence de verveine des Indes]. Principes constituants de cette essence, extraction du citral (*Tiemann*), **19**, 894. — Séparation des portions non aldéhydiques, **19**, 896. — Préparat. industr. du citral à partir de l'essence de lemon-grass, **19**, 899. — Transformation des portions aldéhydiques de cette essence en pseudo-ionone (*Tiemann*), **19**, 899. — Historique des divers travaux relatifs à la composition de l'essence de lemon-grass (*Stiehl*), **19**, 900; **20**, 945. — Distillation fractionnée à la vapeur (*Stiehl*), **19**, 906. — Séparation des aldéhydes de cette essence à l'aide du bisulfite et leur constitution (*Stiehl*), **19**, 908. — Isomérisation des trois aldéhydes de l'essence (*Stiehl*), **19**, 977. — Rapports des trois aldéhydes avec les cétones à odeur de violette (*Stiehl*), **19**, 979. — Notes sur l'essence de lemon-grass (*Flatau*), **19**, 995.
- DE MANDARINE. Recherches de Flatau et Labbé, **19**, 290, 364.
- DE MÉLISSE. Analyse de cette essence (*Flatau et Labbé*), **19**, 548, 636.
- DE MENTHE POIVRÉE. Etude de l'essence indigène (*Charabot*), **19**, 117. — Essence de menthe basiliquée, **19**, 119.
- DE NÉROLI. Recherches analytiques : densité, pouvoir rotatoire, solubilité dans l'alcool, teneur en éthers (*Charabot et Pillet*), **19**, 854-856.
- DE PETIT-GRAIN. Recherches analytiques : densité, pouv. rotat. solubilité dans l'alcool, teneur en éthers (*Charabot et Pillet*), **19**, 855, 856.
- DE PORTUGAL. Recherches de Flatau et Labbé, **19**, 211, 259, 361.
- DE PSEUDO-VIOLETTE. Format. Propr. Analyse et semicarbazone de cette essence préparée au moyen de l'essence brute de lemon-grass (*Ziegler*), **19**, 621. — Cette soi-disant essence de pseudo-violette de Ziegler n'est autre chose que la pseudo-ionone (*Tiemann et Doehner*), **19**, 901. — Etude comparée de ces deux corps, **19**, 903, 905.
- DE ROSES. Analyse de cette essence (*Flatau et Labbé*), **19**, 636. — Composants de cette essence (*Bertram et Gildemeister*), **20**, 488; (*Poleck*), **20**, 489.
- DE THYM. Etude et dosage de ses divers éléments (*Labbé*), **19**, 949, 1009.
- DE VIOLETTE ARTIFICIELLE. Format. Propr. Analyse de cette essence préparée au moyen de l'essence de lemon-grass (*Ziegler*), **19**, 622; **20**, 945. — Cette cétone ne diffère en rien de l'ionone (*Tiemann*), **19**, 901. — Etude comparée de ces deux corps, **19**, 904, 907.
- ESTRAGOL [ou *p*-méthoxyallylbenzène, ou isonéthol]. Sa présence dans l'essence de basilic indigène (*Dupont et Guerlain*), **19**, 153. — Essai de synthèse (*Moureu*), **19**, 390.
- ETAIN. Action de l'acide azotique sur l'étain (*Engel*), **19**, 93; — sur l'étain en prés. des métaux du groupe du fer (*van Leent*), **19**, 410. — Titrage des sels stanneux par l'iode (*Young*), **20**, 384. — Produits stannifères cristallisés d'un ancien four à étain (*Headden*), **20**, 429.
- (BIOXYDE D'). Réduction par le carbure de calcium au four Perrot, **19**, 874.
- ÉTAT NAISSANT. Réactions du diphenylméthylène et du phénylméthylène naissants (*Nef*), **20**, 369. — Réactions de la benzaldéhyde, de l'oxyphénylméthylène et de l'acétoxyphénylméthylène à l'état naissant (*Nef*), **20**, 371.
- ETHANAL [ou acétaldéhyde]. Réaction colorée caractéristique de l'éthanal (*Simon*), **19**, 52, 297. — Action de l'éthanal sur la phénylhydrazine (*Causse*), **19**, 145. — Dosage volumétrique de l'éthanal (*Rocques*), **19**, 916. — Action sur la quinone sous l'influence de la lumière solaire, **20**, 595. — Réaction avec l'aldéhyde isobutylique, **20**, 750.
- (*p*-CRESOXYL-). Propr. Hydrazone, semicarbazone, oxime, **20**, 84.
- (PHÉNYL-). Préparat. du diméthylacétal correspondant, **20**, 928.

- ETHANALDISULFONIQUE (Acide).** Format. Action physiologique des sels, **20**, 839.
- ETHANE (CHLORO-1-NITRO-1-).** Prépar. Propr., **19**, 155, 411.
- (CHLORO-2-NITRO-1-). Prépar. Propr., **19**, 155, 412.
- (DIBROM-) [ou bromure d'éthylène]. Action de AlBr_3 , **19**, 183. — Préparat. en partant du bromure d'éthyle, **19**, 497. — Bromuration en prés. de AlBr_3 , **19**, 498. — Action sur le β -dinaphtol, **19**, 611.
- (DIBROMODICHLOR-) SYMÉTR. Format. en partant du tétrachlorure d'acétylène, **19**, 501.
- (DIBROMOTÉTACHLOR-). Prépar. Propr., **19**, 188. — Poids molécul., **19**, 181.
- (DICHLOR-) [ou chlorure d'éthylène]. Action du chlore en prés. de AlCl_3 , **19**, 445. — Action sur le malonate d'éthyle en prés. d'éthylate de sodium, **20**, 11.
- (DIPHÉNYLDICHLORODIBROM-). Prépar. Propr., **20**, 16.
- (DIPHÉNYLTÉTACHLOR-). Propr. Action de la potasse alcoolique, **20**, 16.
- (HEXABROM-). Mode de préparat., **19**, 177. — Poids molécul., **19**, 178.
- (HEXACHLOR-). Action sur le benzène en prés. de AlCl_3 , **19**, 435, 554. — Mode de préparat., **19**, 454.
- (NITROPHÉNYLPENTACHLOR-). Prépar. Propr., **20**, 16.
- (PENTACHLOR-). Action du brome en prés. de AlCl_3 , **19**, 180. — Action de AlCl_3 , **19**, 182. — Action sur le benzène en prés. de AlCl_3 , **19**, 435, 557.
- (PHÉNYLCHLORODIBROM-). Prépar. Propr., **20**, 17.
- (PHÉNYLDICHLOR-). Constantes physiques, **20**, 17.
- (PHÉNYLPENTACHLOR-). Prépar. Propr., **20**, 16.
- (PHÉNYLTÉTACHLOR-). Prépar. Propr., Action de la potasse alcoolique, **20**, 16.
- (PHÉNYLTRICHLOR-). Prépar. Propr. Conversion en phényldichloréthylène, **20**, 16.
- (PHÉNYLTTRICHLORODIBROM-). Prépar. Propr., **20**, 17.
- (SODIUMNITRO-). Action du chlorure de benzoyle, **20**, 275; — de l'éther chlorocarbonique, **20**, 276.
- (TÉTRABROM-) [ou tétrabromure d'acétylène]. Action de brome en prés. de AlBr_3 , **19**, 177. — Action sur la pyrocétéchine disodée, **19**, 436. — Préparat. en partant du bromure d'éthylène, **19**, 498.
- (TÉTACHLOR-) [ou tétrachlorure d'acétylène]. Action de AlCl_3 , **19**, 434, 499. — Action du brome en prés. de AlCl_3 , **19**, 434, 500. — Poids molécul. des isomères symétr. et dissymétr., **19**, 447, 448. — Mode de préparation, **19**, 452. — Action du chlore en prés. de AlCl_3 , **19**, 454. — Format. de l'isomère dissymétrique, **19**, 500.
- (TÉTRANITRODIPOTASSIUM-). Prépar. Propr., **20**, 589.
- (TRIBROMOTRINITRO-). Prépar. Propr. Dédoublément par la chaleur, action de la potasse, de CO_2K , **20**, 590.
- (TRICHLOROTRIBROM-). Prépar. Propr., **19**, 501.
- ETHANEDISULFONIQUE-1.2 (Acide).** Prépar. Propr. Sel de Na, action de PCl_5 chlorure et ses réactions, **20**, 186.
- ETHANE-OXY-CHLOROMÉTHANE** [ou éther chlorométhyléthylque]. Prépar. Décomposit. par la distillat., réaction avec l'acétate de sodium, **20**, 279.
- ETHANE-OXY-ÉTHANE** [ou éther éthylique]. Théorie de sa formation et sa combustion lente (*Nef*), **20**, 374. — Emploi du carbure de calcium pour la recherche de l'eau dans l'éther (*Vitali*), **20**, 893.
- ETHANE-OXY-MÉTHANE (CHLORO-)** [ou éther méthyl-2-chloroéthylque]. Format. Propr., **20**, 279.
- ETHANÉTÉTACHLORONIQUE** Acide. Prépar. Propr. de la méthylanilide de cet acide, **20**, 803.
- ÉTHANOL** [ou alcool éthylique]. Préparation de l'alcool absolu par l'emploi du carbure de calcium (*Yvon*), **19**, 196; (*Vitali*), **20**, 891. — Action de l'effluve électrique sur l'alcool absolu (*Berthelot*), **19**, 988. — Produits de l'oxydation de l'éthanol par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique (*Trillat*), **19**, 985. — Oxydat. d'un mélange d'éthanol et de méthanol et condensat. des produits de cette oxydat. avec la diméthylaniline (*Trillat*), **19**, 987, 988. — Équilibre chimique entre l'éthanol et l'acide sulfurique (*Zaitcheck*), **20**, 6. — Dosage volumétrique de l'éthanol (*Kouriloff*), **20**, 112. — Action de l'éthanol sur les sels des chloro- et bromo-diazobenzènes (*Cameron*), **20**, 475. — Détermination de petites quantités d'éthanol (*Benedict et Norris*), **20**, 575.
- (NITRO-2-). Prépar. Propr., **19**, 155, 411.
- ETHANOXIME** [ou acétaldoxime]. Point de fusion et de solidificat. des modifications α et β , **20**, 589.
- ETHÈNE** [ou éthylène]. Dérivés phényles et halogénés de l'éthène (*Billy*).

20, 16. — Confirmation des idées de Demole sur l'oxydation des dérivés halogénés asymétriques de l'éthène (*Vef*), **20, 377.**

— (BROMODIOD-). Format. Propr., **20, 376.**

— (BROMURE D'). Voy. ETHANE (DIBROM-).

— (DIBROMODIOD-) ASYMÉTR. Format. Propr., **20, 376.**

— (DIMÉTHYL-) ASYMÉTR. Combinaison avec le sulfate mercurique, **19, 495.**

— (o-NITROPHÉNYLNITRO-) [ou ω -o-dinitrostyrol]. Prépar. au moyen de l'o-nitrobenzaldehyde et du nitrométhane, **20, 512.**

— (m-NITROPHÉNYLNITRO-) [ou ω -m-dinitrostyrol]. Prépar. Propr., **20, 512.**

— (PHÉNYL-) [ou styrolène]. Voy. CINNAMÈNE.

— (PHÉNYLCHLOR-) [ou ω -chlorostyrol]. Prépar. Prop. Dérivés divers, **20, 16.**

— (PHÉNYLDICHLOR-). Prépar. Prop. Conversion en phényltétrachloréthane, **20, 16.** — Action du brome, **20, 17.**

— (PHÉNYLTRICHLOR-). Prépar. Propr., **20, 16.** — Action du brome, **20, 17.**

— (TÉTRABROM-). Prépar. Propr., **20, 374.** — Action sur l'éthylate de sodium, **20, 375.**

— (TÉTRACHLOR-) [ou bichlorure de carbone]. Mode de préparat. facile (*Mouneyrat*), **19, 182, 260.** — Action sur le benzène en prés. de $AlCl_3$, **19, 435, 557.**

— (TÉTRA-IOD-). Prépar. Propr., **20, 70.** — Conversion du diiodacétylène en tétra-iodéthène, **20, 71.**

— (TRIBROMO-IOD-). Format. Propr., **20, 376.**

— (TRIBROMONITRO-). Format. Propr. Conversion en pentabromonitroéthane, **20, 513.**

— (TRIODOBROM-). Format. Propr., **20, 376.**

— (TRIMÉTHYL-) [ou pental]. Combinaison avec le sulfate mercurique, **19, 495.**

ETHÉNYLAMIDOXIME (PHÉNYL-). Action de l'éther chlorofumérique, **20, 914.**

ETHERIFICATION. Etherification de l'acide diméthylsuccinique dissymétrique (*Blaise*), **19, 210, 387.** — de l'acide $\alpha\gamma$ -pyridine-tricarbone, **20, 36.** — de l'aniline-azo- α -naphтол, **20, 96.** — des acides bibasiques dissymétriques de la série grasse (*Auschtz*), **20, 207.** — des acides acryliques substitués, **20, 458.** — des phénols et des acides benzène-carboniques au moyen du diazométhane de *Pechmann*, **20, 513.** — Recherches sur l'étherification (*Wegscheider*), **20, 738.**

ETHERS. Action des éthers carboniques des phénols sur la pipéridine (*Caze-neuve et Moreau*), **19, 80.** — sur la pipérazine, **19, 185.** — sur la diméthylpipérazine, **19, 617.** — Deux modes de décomposition de quelques éthers thiocyaniques, **19, 306.** — Chaleurs de neutralisation des monoéthers phosphoriques (*Belugou*), **19, 671, 828.** — critique des résultats obtenus (*Cavalier*), **19, 827.** — Mode général de préparation des éthers carboniques mixtes des séries grasse et aromatique, **19, 694 à 699.** — Sur les diéthers phosphoriques (*Cavalier*), **19, 733.** — Ethers carboniques mixtes phényl-alcooliques, **19, 767.** — Fixation d'azote sur les dérivés étherés sous l'influence de l'effluve électrique (*Berthelot*), **19, 824.** — Ethers carboniques mixtes du galacol et des alcools de la série grasse (*Morel*), **19, 890.** — Chaleurs de neutralisation des éthers phosphoriques acides (*Cavalier*), **19, 956.** — Action du brome d'isobutyle sur l'éther β -naphthylméthylique [nérolène] en prés. de $AlCl_3$, **19, 1007.** — Vitesse de saponification des éthers phosphoriques (*Cavalier*), **19, 1031.** — Analyse volumétrique d'un mélange d'éthers phosphoriques acides et d'acide phosphorique (*Cavalier*), **19, 1038.** — Formation des éthers à partir des anhydrides d'acides, **20, 5.** — Pouvoir rotatoire des éthers du menthol, **20, 108.** — Ether orthotrichloracrylique, **20, 124.** — Ether orthoformique comme agent de condensation, en prés. d'anhydride acétique, **20, 130.** — Action des éthers sur les amines aromatiques, **20, 257.** — Préparation de divers éthers dialcoylés de la glycérine, **20, 434.** — Réduction du carbonate d'éthyle-o-nitrophényle en oxyphényluréthane (*Ransom*), **20, 612.** — Réduction du carbonate d'éthyle-p-nitrophényle en carbonate d'éthyle-p-aminophényle, **20, 613.** — Formes tautomériques des éthers α -cétoniques (*Schiff*), **20, 652.** — Vitesses relatives de saponification des éthers des homologues supérieurs de l'acide oxalique, **20, 801.**

ETHERS-OXYDES. Quelques éthers-oxydes du β -naphтол, **19, 367, 573.** — Synthèse directe d'éthers-oxydes de phénols (*Moreau*), **19, 402.** — Action du zinc sur l'éther chlorométhylé, **20, 278.** — Ether chlorométhyléthylique, **20, 279.** — Action de la chaleur sur l'éther-oxyde du benzhydrol, **20, 370.** — Ether dibromovinyle asymétrique, **20, 375.** — Action du chlorure imidoformique

- sur les éthers-oxydes des phénols, en prés. de AlCl_3 , **20**, 595. — Action de SO_2Cl_2 sur les éthers-oxydes des phénols, **20**, 724. — Ether-oxyde de la morphine et de la quinoléine (Cohn), **20**, 781.
- ETHYLAL. Sa condensation avec la diméthylaniline, **19**, 986.
- ETHYLAMINE (BROM-). Action de NaHCO_3 et de l'anhydride acétique sur le bromhydrate de brométhylamine, **20**, 12.
- (DIÉTHANOL-). Prépar. Propr. **20**, 611. — Réactions, picrate, chlorhydrate, chloraurate, chloroplatinate, iodéthylate, **20**, 612.
- (ETHANOL-). Prépar. Propr. Réactions, picrate, chlorhydrate, chloraurate, chloroplatinate, **20**, 611.
- ETHYL-*p*-BROMOPHÉNYLCÉTONE. Prépar. Propr. Oxime, hydrazone, **19**, 830.
- (BROM-). Prépar. Propr. **19**, 830.
- ETHYLCARBONIMIDE [ou isocyanate d'éthyle]. Chaleurs de combustion et de formation molécul. **19**, 198.
- ETHYL-*p*-CHLOROPHÉNYLCÉTONE. Prépar. Propr. Oxime, hydrazone, **19**, 830.
- (BROM-). Prépar. Propr. **19**, 830.
- ETHYLE (ACÉTATE D'). Dosage volumétrique, **20**, 112.
- (ACÉTONEDICARBONATE D'). Combinaison avec la benzylidénaniline : formes cétonique, cétolénolique et énolique, **20**, 656. — Condensat. avec l'acide isatique, **20**, 885.
- (ACÉTONOXALATE D') [ou acétylpyruvate d'éthyle]. Condensat. avec la benzylidénaniline, **20**, 653.
- (ACÉTOPHÉNOXALATE D') [ou benzoylpyruvate d'éthyle]. Condensat. avec la benzylidénaniline, avec la benzylidène- β -naphtylamine, **20**, 653.
- (ACÉTYLACÉTATE D'). Formes tautomères de cet éther (R. Schiff), **19**, 994; **20**, 537; (Schauin), **20**, 911. — Séparation des deux modifications tautomériques de cet éther (R. Schiff), **20**, 317. — Dérivés oxyméthyléniques et méthyléniques, **20**, 130. — Action sur la benzylamine, **20**, 230; — sur la diphenylhydrazine, **20**, 231. — Théorie de la formation de cet éther (Vef), **20**, 374. — Action sur la *p*-phénétidine, **20**, 437. — Condensat. avec l'acide isatique, **20**, 486. — Synthèse des éthers alcoylidène-acétylacétiques (Knövenagel), **20**, 539. — Mécanisme de la condensation des aldehydes avec l'éther acétylacétique en prés. de AzH_3 et des amines (Knövenagel), **20**, 540. — Formes énolique et cétonique de la combinaison de cet éther avec la benzylidène- β -naphtylamine (R. Schiff), **20**, 656.
- (ACÉTYLÈNETÉTRACARBONATE D' Format. Propr. Conversion par potasse en acide éthényltricarbone, **20**, 649.
- (ACÉTYLISOBUTYLSUCCINATE D') [méthyl-*z*-heptanone-6-diméthyl-4,5 d'éthyle]. Prépar. Propr. Dédoublement par HCl , **20**, 209.
- (AMIDOMÉTHYLÈNACÉTYLACÉTATE D' Prépar. Propr. Sels, **20**, 132.
- (AMIDOMÉTHYLÈNEMALONATE D' Prépar. Propr. **20**, 136.
- (α -AMIDONQUINALDINE- β -CARBONAT D'). Prépar. Propr. Chloroplatinate, iodométhylate, **20**, 478.
- (α -AMIDONQUINALDINE- β -CARBONAT D'). Prépar. Propr. Chloroplatinate, iodométhylate, diazotation, **20**, 47.
- (β -AMINOCROTONATE D'). Action d benzylidénemalonate d'éthyle, **20**, 570; — du malonate d'éthyle, **20**, 571.
- (AMINOHYDANTOATE D'). Prépar. Propr. Dérivé benzylidénique, **20**, 325.
- (AMYLÈNÉPENTACARBONATE D' [ou pentène-1-pentacarbonate d'éthyle]. Prépar. Propr. Condensat. sous l'influence de l'éthylate de sodium, **20**, 280.
- (ANILIDOMÉTHYLÈNEMALONATE D' Prépar. **20**, 135.
- (BENZAMIDOMÉTHYLÈNACÉTYLACÉTATE D'. Prépar. Propr. Dérivés acétylurée, anilide, **20**, 132.
- (BENZÉNAZOCYANACÉTATE D'. Prépar. Propr. Deux phenylhydrazones isomériques avec cet éther, **20**, 82.
- (BENZOYLACÉTATE D'). Action sur la benzylamine, **20**, 230; — sur la diphenylhydrazine, **20**, 231; — sur la *p*-phénétidine, **20**, 437; — sur la benzylidénaniline, **20**, 538. — Condensat. avec l'acide isatique, **20**, 884.
- (β -BENZOYLPROPIONATE D'. Prépar. **20**, 213.
- (BENZYLIDÈNACÉTONOXALATE D'. Prépar. Propr. Condensat. avec la benzylidénaniline, avec la phenylhydrazine, **20**, 651.
- (BENZYLIDÈNE-BIS- β -ACÉTONEDICARBONATE D'. Prépar. Propr. **20**, 676.
- (BENZYLIDÈNEMALONATE D'. Prépar. Propr. Dédoublement par HBr , **20**, 766.
- (BENZYLINDOLCARBONATE D'. Prépar. Propr. Sel de Ag , **20**, 221.
- (BENZYLLOXALACÉTATE D' [ou éthyl oxalhydrocinnamique]. Transformation, par perte de CO , en benzyl-

- lonate d'éthyle; action de la phénylhydrazine, conversion en acide benzylpyruvique, **20**, 506.
- (BIDÉCYLSUCCINATE D') SYMÉTR. Prépr. Propr. **20**, 206.
- (BROMISOBUTYLACÉTATE D') [ou *méthyl-2-bromo-4-pentanoate d'éthyle*]. Prépr. Propr. **20**, 299.
- (BROMOCYANACÉTATE D'). Prépr. Action sur l'éther cyanacétique, **19**, 7.
- (α-BROMODIISOBUTYLACÉTATE D'). Format. Action de la potasse alcoolique, **20**, 301.
- α-BROMOPROPIONATE D'. Action du zinc sur un mélange de cet éther et d'isobutylaldéhyde, **20**, 130.
- β-Bromo-ααβ-TRIMÉTHYLGLUTARATE D'. Prépr. **20**, 141.
- (BROMURE D'). Action du brome en prés. de AlBr₃, **19**, 497.
- (BUTYLÈNEPENTACARBONATE D'). Prépr. Propr. Saponificat. par l'eau de baryte, condensat. sous l'infl. de l'éthylate de sodium, **20**, 280.
- (CAMPORYLOXALATE D') Prépar. Propr. Action du gaz ammoniac, de l'hydroxylamine, de l'anhydride acétique, **20**, 573.
- CARBOXYTHYLOXALACÉTATE D') [ou *butanone-β-dioate-méthylate-2-triéthylque*]. Prépr. Propr. **19**, 78.
- Action de la phénylhydrazine, **19**, 79. — Départ du carbonyle acétonique, **19**, 80.
- CÉTOPHÉNYLMÉTHYLPARACONATE D'). Prépr. Propr. **20**, 320.
- CHLORACÉTATE D'. Action du zinc sur un mélange d'éthers chloracétique et formique, **20**, 331.
- α-CHLORO-β-DIÉTHOXYACRYLATE D'. Prépr. Propr. Conversion en éther chloromalonique, **20**, 125.
- (CHLOROFUMARATE D'). Action sur l'éthényltricarbonate et sur le carb-oxyglutarate d'éthyle en prés. d'éthylate de sodium, **20**, 280. — Action sur la benzénylamidoxime et sur la phényléthénylamidoxime, **20**, 914.
- CHLOROMALONATE D'. Prépr. Propr. **20**, 125.
- (α-CHLOROMÉTHYLHEXAHYDROBENZ-OATE D'). Prépr. Propr. **20**, 557.
- (α-CHLOROQUINALDINE-β-CARBONATE D'). Prépr. Propr. Chloroplatinate, **20**, 478.
- (β-CHLORO-ααβ-TRIMÉTHYLGLUTARATE D') [ou *chloro-β-triméthyl-2.2.3-pentanedioate d'éthyle*]. Prépr. Propr. **20**, 140.
- (CINNAMILIDÉNAÉTYLACÉTATE D'). Prépr. Propr. **20**, 539.
- (CITRADIHYDROPIYROTARTRATE D'). Action de l'éthylate de sodium, **20**, 343.
- (CUMINYLIDÉNAÉTYLACÉTATE D'). Prépr. Propr. Conversion en éther cuminyldène-bis-acétylacétique, **20**, 539.
- (CYANACÉTATE D'). Action des chlorures de tétrazodiphényle, de tétrazodi-o-tolyle, etc. sur cet éther, **19**, 1033. — Condensat. avec le chloroforme en prés. de l'éthylate de sodium, **20**, 321. — Obtention de dérivés pyridiques en partant de cet éther, **20**, 776.
- α-γ-CYANOCARBOXYGLUTACONATE D'). Prépr. Propr. Sels monosodique et disodique, **20**, 322.
- α-γ-CYANOCARBOXYVINYLACÉTATE D'). Prépr. Propr. Dérivé α-bromé, **20**, 322.
- (DIACÉTYLSUCCINATES D'). Propriétés des cinq formes isomériques de cet éther, **20**, 74.
- (DIANISYLDIHYDRAZONECYANACÉTATE D'). Prépr. Propr. **19**, 536.
- DIBROMACÉTATE D'). Format. Propr. **20**, 375.
- (αβ-DIBROMHYDROCINNAMATE D'). Action de l'éthylate de sodium, **20**, 343.
- (αβ-DIBROMOPROPIONATE D'). Action de l'éthylate de sodium, **20**, 344.
- (DICARBOXYGLUTACONATE D'). Dérivés cuivriques de cet éther, **20**, 323.
- 1.3-DICÉTOOCTOHYDROPHÉNANTHRENECARBONATE D'. Prépr. Conversion en 1.3 dicétooctohydrophénanthrène, **20**, 809.
- 1.2-DICÉTHOPENTAMÉTHYLÈNE-3.4.5-TRICARBONATE D'. Prépr. Structure, **20**, 138. — Propr. Dérivé disodique, combinaisons barytique et calcique, diphénylhydrazone, action de l'otolylènediamine, **20**, 139.
- 4.5-DICHLORO-2.6-DIOXYPYRIDINE-3-CARBONATE D'. Prépar. Propr. **20**, 527.
- α-γ-DICYANOGLUTACONATE D'). Prépr. Propr. Ebullition avec l'éthanol, **20**, 321.
- (DIÉTHOXYBENZOATE D'). Prépr. Propr. Condensat. avec l'hydrate de chloral, **20**, 24.
- (DIÉTHOXYPROPIONATE D'). Prépar. Propr. **20**, 314.
- (DIÉTHOXYPIYROTARTRATE D'). Prépr. Propr. **20**, 343.
- (DIÉTHYLACÉTYLACÉTATE D'). Prépr. Propr. de l'oxime et de son dérivé benzoylé, **20**, 848.
- DIHYDROCOLLIDINIDICARBONATE D'). Action des alcalis, **20**, 777.
- (DIISOBUTYLMALONATE D'). Prépar. Propr. **20**, 301.
- DIMÉTHOXYBENZOATE D'). Prépar. Propr. Condensation avec l'hydrate de chloral, **20**, 24.

- (DIMÉTHYLLALLYLMALONATE D'). Prépar. Propr. Action du chlorure de nitrosyle, saponif. par la potasse alcoolique, **20**, 648.
- (DIMÉTHYLOXALACÉTATE D'). Prépar. Propr. Action de la soude alcoolique, de l'ammoniaque alcoolique, de l'aniline, phénylhydrazine, **20**, 321.
- (DIMONOCHLORACÉTYLTARTRATE D'). Modes de préparat. Pouvoir rotatoire, **20**, 503.
- (1,3-DIOXYNAPHTALÈNE-2-CARBONATE D'). Prépar. Propr. Dérivés diacétylé et dibromé, saponif. par la baryte, **20**, 222.
- (DIOXYPICOLINECARBONATE D'). Prépar. Propr. Dédoublément du chlorhydrate, dérivés monobromé et hexabromé, dioxime, saponif. de l'éther par KOH, par HCl, **20**, 571, 572.
- (2,6-DIOXYPYRIDINE-3-CARBONATE D'). Prépar. Propr. Dérivé bromé, **20**, 776.
- (2,6-DIOXYPYRIDINE-3,5-DICARBONATE D'). Formation en partant du cyanacétate d'éthyle (*Ruhemann*), **20**, 527; (*Errera*), **20**, 776, 850. — Action de la phénylhydrazine, du chlorure, **20**, 527. — Conversion par HCl en 2,6-dioxyypyridine, **20**, 729. — Saponif. soit partielle, soit complète, **20**, 776.
- (DIPHÉNYLDIHYDRAZONECYANACÉTATE D'). Prépar. Propr. **19**, 438, 1033.
- (Di-*o*-TOLYLDIHYDRAZONECYANACÉTATE D'). Prépar. Propr. **19**, 438, 1034.
- (*m*-ETHOXYBENZOATE D'). Prépar. Propr. Condensat. avec l'hydrate de chloral, **20**, 24.
- (β -ETHOXYCINNAMATE D'). Prépar. Propr. **20**, 343.
- (ETHOXYCITRACONATE D'). Prépar. Propr. **20**, 343.
- (ETHOXYCUMALINEDICARBONATE D'). Prépar. Propr. Structure, **20**, 137.
- (ETHOXYOXALACÉTATE D'). Conversion en éther ethoxymalonique, action de la phénylhydrazine, de l'aniline et de CHCl₃, **20**, 506.
- (ETHOXYMÉTHYLÈNEACÉTYLACÉTATE D'). Prépar. Propr. Dédoublément par l'éthanol en pres. de HCl, **20**, 131. — Mat. colorantes dérivées de cet éther, **20**, 134.
- (ETHOXYMÉTHYLÈNECYANACÉTATE D'). Prépar. Propr. Sel de Ba, **19**, 438.
- (ETHOXYMÉTHYLÈNEMALONATE D'). Prépar. Propr. Action de l'ammoniaque concentrée, **20**, 135. — Action de AzO²H, **20**, 137.
- (*p*-ETHOXYPHÉNYLOXAMATE D'). Prépar. Propr., **20**, 865.
- (γ -ETHOXYPROPYLMALONATE D'). Prépar. Propr. Saponif. par KOH, **20**, 200.
- (ETHYLÈNEDIACÉTYLACÉTATE D'). Préparat. des formes cétonique énolique, **20**, 555.
- (ETHYLIDENACÉTYLACÉTATE D'). Prépar. Propr., **20**, 539.
- (ETHYLOXALACÉTATE D'). Action de l'ammoniaque alcoolique, **20**, 320.
- (FUMARATE ACIDE D'). Prépar. Propr. **20**, 207.
- (FURFURACROLÉINEMALONATE D'). Propr., **20**, 390.
- (FURFURYLIDENACÉTYLACÉTATE D'). Prépar. Propr., **20**, 539.
- (FURFURYLIDENEMALONATE D'). Action de CyK, **20**, 660.
- (HEXANEDIOATE D'ÉTHYLE-MÉTHYLOATE D'). Prépar. Propr. Action de C²H²I sur son dérivé sodé, **20**, 1.
- (HYDROQUINONETÉTRACARBONATE D'). Prépar. Propr., **20**, 223.
- (IODACÉTATE D'). Format. Propr. **20**, 376.
- (ISOAMYLIDENACÉTYLACÉTATE D'). Prépar. Propr., **20**, 540.
- (ISOBUTYLTHANETRICARBOXYLATE D') [ou méthyl-2-diméthyl-4-éthyle-4,4-hexanoate d'éthyle]. Prépar. Propr. Transformat. en acide isobutylsuccinique, **20**, 301.
- (ISOBUTYLIDENACÉTYLACÉTATE D'). Prépar. Propr., **20**, 539.
- (ISONITROSOACÉTYLACÉTATE D'). Isonitrosobutanonoate d'éthyle. Action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur cet éther, **20**, 75.
- (β -ISOPROPYLACÉTYLBUTYRATE D'). Prépar. Propr. Action de l'éthylate sodium, **19**, 199.
- (ISOKAZOLONE-3-CARBONATE D'). Prépar. Propr. Sel de Ag, éther méthylé, **20**, 137.
- (ITACONATE ACIDE D'). Prépar. Propr. **20**, 207.
- (LUTIDINEDICARBONATE D'). Prépar. Propr., **20**, 133.
- (MALONATE D'). Action du chlorure d'éthylène en pres. d'éthylate sodium, **20**, 11. — Dérivés oximéthyléniques et méthényliques (*Claisen* et *Haase*), **20**, 135. Condensat. avec le méthanal en pres. de diéthylamine, **20**, 700.
- (MÉSACONATE ACIDE D'). Prépar. Propr. des isomères α et β , **20**, 2.
- (METHANETRICARBONATE D'). Format. Propr., **19**, 80.
- (MÉTHÉNYLBIS-ACÉTYLACÉTATE D'). Prépar. Propr., **20**, 132. — Transform. en éther lutidinedicarboïque, condensat. interne sous l'effet de l'éthylate de sodium, **20**, 132.
- (MÉTHÉNYLBISMALONATE D') ou carboxyglutaconate d'éthyle. Prépar. Sels de Na, Cu, **20**, 137.

- (MÉTHOXYBENZOATE D'). Prépr. Propr. Condensat. avec l'hydrate de chloral, **20**, 24.
- (MÉTHOXYMÉTHYLÈNACÉTYLACÉTATE D'). Prépr. Propr., **20**, 131.
- (MÉTHOXYMÉTHYLÈNEMALONATE D'). Prépr., **20**, 137.
- (p-MÉTHOXYPHÉNYLOXAMATE D'). Prépr. Propr. Action de HCl, de AzH^3 alcoolique, **20**, 864.
- (MÉTHYLACÉTOSUCCINATE D'). Prépr. Propr. Sels de Ba de l'acide méthylcétolactonique dérivé de cet éther, **20**, 129.
- (MÉTHYLÈNEMALONATE D') ou 2-propénoate d'éthyle-2-méthylate d'éthyle. Prépr. Propr. des modifications *para* et *méts*, **20**, 701.
- (MÉTHYLOXALACÉTATE D'). Action de l'ammoniaque alcoolique, condensation avec la benzaldéhyde, **20**, 320.
- (MÉTHYLURACILCARBONATE D'). Prépr. Propr. Action de l'éthylate de sodium, **20**, 462.
- (MONOBENZOYL TARTRATE D'). Prépr. Propr. Pou. rotatoire, **20**, 698.
- (MONOTOLUYLTARTRATE D'). Prépr. Propr. Pou. rotatoire des trois isomères *o*, *m*, *p*, **20**, 699.
- (m-NITROBENZYLIDÈNACÉTYLACÉTATE D'). Prépr. Propr., **20**, 539.
- (o-NITROPHÉNYLACÉTATE D'). Prépr., **20**, 511.
- (NITROPSUDOLUTIDOSTYRILCARBOXYLATE D'). Prépr. Propr., **20**, 525.
- (a-NITROQUINALDINE-3-CARBONATE D'). Prépar. Propr. Chloroplatinate, **20**, 478.
- (o-NITROQUINALDINE-3-CARBONATE D'). Prépr. Propr. Réduction par le fer et l'acide acétique, **20**, 478.
- (OENANTHYLIDÈNACÉTYLACÉTATE D'). Prépar. Propr., **20**, 540.
- (ORCINÉTRICARBONATE D'). Prépr. Propr. Action de la soude caustique, de l'ammoniaque, **20**, 863.
- (ORTHOFORMATE D'). Action sur le cyanacétate d'amyle et le cyanacétate d'éthyle en pres. d'anhydride acétique de *Bullemont*, **19**, 437, 438. — Action sur le cyanacétate de méthyle, **19**, 742. — Emploi de cet éther comme agent de condensation en pres. d'anhydride acétique (*Claisen*), **20**, 130.
- (ORTHO-IOXALACÉTATE D'). Format. Propr., **20**, 376.
- (OXALACÉTATE D') ou butanone-2-dioate d'éthyle. Homologues supérieurs de cet éther, **20**, 320. — Son action sur la guanidine et les dérivés de l'urée, **20**, 461.
- (OXALADIPATE D'). Prépar. Propr., **20**, 139.
- (OXALATE D'). Son action sur le p-aminophénol et ses éthers, **20**, 399; — sur les nitrotoluènes substitués en pres. de l'éthylate de sodium, **20**, 500, 511; — sur le camphre, **20**, 572.
- (OXALISOALLYLÈNÉPENTACARBONATE D'). Prépr. Réactions, **20**, 139.
- (OXALOLÉVULATE D'). Cet éther possède la constitution du 2,4-dicétopimélate diéthylique, **20**, 803.
- (OXIMIDOACÉTATE D'). Prépr. Propr. du dérivé anilidé et sa réaction avec l'acide nitreux, **20**, 105.
- (OXYBENZYLACÉTYLACÉTATE D'). Prépr. Propr. des deux isomères, dérivé monoacétylé, **20**, 538.
- (OXYLUTIDINECARBOXYLATE D'). Prépr. Action de PCl^3 , **20**, 881. — Oxydation par MnO^4K , **20**, 882.
- (OXYMÉTHYLÈNACÉTYLACÉTATE D'). Prépr. Propr. Sels, **20**, 131. — Dédoublément par la soude bouillante, **20**, 132.
- (OXYMÉTHYLÈNEMALONATE D'). Prépr. Propr. Sels, **20**, 137.
- (p-OXYPHÉNYLOXAMATE D'). Prépr. Propr. Action de l'ammoniaque alcoolique, **20**, 864.
- (β-OXY-22β-TRIMÉTHYLGLUTARATE D') ou triméthyl-2,2,3-pentan-3-dioate d'éthyle. Prépr. Transformation en acide camphoronique inactif, **20**, 140. — Propr., **20**, 141.
- (PHÉNYLACÉTATE D'). Mode de préparat., **20**, 25.
- (PHÉNYLACÉTYLMALONATE D'). Prépr. Dédoublément par la soude, par AzH^3 ; action de l'hydroxylamine, **20**, 221. — Action de la phénylhydrazine, digestion avec SO^4H^2 , **20**, 222.
- (γ-PHÉNYLDIHYDRO-α-PICOLINE-3,3-DICARBONATE D'). Prépr. Propr. Dédoublément par HCl, **20**, 570.
- (PHÉNYLPROPIOLATE D'). Combinaisons avec la diazobenzénimide, **20**, 726.
- (PHÉNYLURACILCARBONATE D'). Prépr. Propr. Dérive disodé, **20**, 462.
- (PHOSPHITE D'). Action de l'iodeure de méthyle, **20**, 616.
- (β-PIPÉRIDOCROTONATE D'). Prépar. Propr., **20**, 511.
- (PYRIMINE-β-CARBONATE D') [ou nicotianate d'éthyle]. Condensat. avec l'acétone en pres. du sodium, **20**, 779.
- (PYROCATECHINECARBONATE D'). Prépr. Propr. Dédoublément par la distillation, **20**, 553.
- (SEMICARBAZIDOACÉTATE D'). Prépr. Propr., **20**, 325.
- (SODIUMACÉTYLACÉTATE D'). Action sur le Δ-dihydro-α-naphtoate d'éthyle en pres. d'éthylate de sodium, **20**, 809.

- (SODIUMCYANACÉTATE D'). Action sur le formiate d'amyle, **19**, 214.
- (SODIUM- $\alpha\gamma$ -DICYANOGLUTAGONATE D'). Prépr. Propr., **20**, 321.
- (SODIUMMALONATE D'). Action du chlorure d'éthylalxyle, **19**, 78. — Fixation du cyanogène sur cet éther, **20**, 319. — Action sur les bromures de β -diméthyltriméthylène, et de triméthyléthylène, **20**, 648; — sur le bromure d'isobutylène, **20**, 649; — sur les bromures $C_{11}H_{23}Br^2$, **20**, 912.
- (SULFITE D'). Prépar. Conversion lente en éthylsulfonate de potassium **20**, 504.
- (TARTRATE D'). Modes de préparat. et pouv. rotatoire, **20**, 638.
- (TRICHLORACRYLATE D'). Préparat. Propr. Saponificat., **20**, 124. — Action de l'éthylate de sodium, **20**, 125.
- (TRIOXYQUINALDINECARBONATE D'). Format. Propr. Conversion en trioxyquinaldine, **20**, 572.
- (TROPINONEDIOXALATE D'). Prépar. Propr., **20**, 238.
- (TROPINONEMONOXALATE D'). Prépr. Propr. Dérivé isonitrosé, chloroplatinate, **20**, 238.
- (URACILCARBONATE D'). Prépr. Propr. Dérivés acétylé et monoargentique, action de l'acide azoteux, **20**, 462.
- (*m*-XYLYLACÉTYLACÉTATE D'). Prépr. Propr. Dérivé sodé, transformat. en acide isonitrosoxylylacétique, **20**, 937; — en isonitroso-*m*-xylylacétone, **20**, 938.
- ETHYLENEDIAMINE. Action sur l'aposafranine, **20**, 98.
- (PHÉNYL-) Condensat. avec la benzoiné, **20**, 724.
- ETHYLÈNESULFONIQUE (Acide). Modes de formation, **20**, 196, 197.
- ETHYLIDENEDISONITRAMINE. Préparat. Propr. Sels, éthers diméthyliques α et β , **20**, 333.
- ETHYLIDÈNIMINE. Prépr. Propr. Poids molécul., **19**, 17. — Chal. de combustion et de format., **19**, 18. — Pierate, **19**, 20.
- ETHYLISONITRAMINE (Nitro-). Prépr. Sels de Na, Ba et leur conversion en acide éthylnitrolique, **20**, 332.
- ETHYLOXALYLE (CHLORURE D'). Action sur le malonate d'éthyle sodé, **19**, 78.
- ETHYLPHÉNYLACÉTONE. Dérivés halogénés, **19**, 830.
- EUGLENA SANGUINEA. Recherches de Kutscher, **20**, 799.
- EUXANTHONE (DIACÉTYLDISAZOBENZÈNE). Prépr. Propr., **20**, 874.
- (DISAZOBENZÈNE). Prépr. Propr. Dérivé diacétylé, **20**, 874.
- EVERNIQUE (Acide). Format. Sel de Ba, éther éthylique, **20**, 954.

EVERNIQUE (Acide). Extract. Compos. Propr. Sel de K, **20**, 951.

EXCRÈMENTS. Dosage de la graisse et de la caséine dans les excréments, **20**, 492.

EXTRACTION. Appareil pour l'extraction des liquides, **20**, 195.

F

FARINE. Recherche de la sciure de bois dans les farines *Le Roy*, **19**, 478, 480. — Constitution des différentes sortes de farines usitées en Italie (*Fabris* et *Severini*), **20**, 109. — Méthode de détermination de la qualité des farines (*Vedràdi*), **20**, 492. — Analyse d'une farine de maïs contaminée (*Tivoli*), **20**, 610.

FENÈNE [ou fenchène]. Prépr. Oxydation par l'acide azotique étendu (*Gardner* et *Cockburn*), **20**, 527. — Oxydation par MnO_4K (*Wallach*), **20**, 678. — Schéma de constitution, **20**, 679.

FENÈNEPHOSPHONIQUE (Acide CHLORO-). Prépr. Propr. Sels, **20**, 178.

FENÉNIQUE (Acide OXY-). Prépr. Propr. Transformat. par les oxydants en fenocamphorone, **20**, 678. — Structure, **20**, 679.

FENOCAMPHRONITRILE. Prépar. Propr., **20**, 676.

FENOCAMPHOROL. Prépar. Propr., **20**, 678.

FENOCAMPHORONE. Prépr. Propr. Oxiim. réduction de la cétone en fenocamphorol, **20**, 678. — Structure de la fenocamphorone et sa conversion par AzO^3H en un homologue inférieur de l'acide camphorique (*Wallach*), **20**, 679.

FENOCAMPHOROXIME. Prépar. Propr. Conversion en fenocamphonitrib., **20**, 678.

FENOLÉNIQUE (Acide). Prépar. Propr. de l'éther méthylique, amide et sa réduction en alcool isofenoléniq., lactone bromée obtenue par l'action de $BrOK$, **20**, 678. — Formule de structure (*Wallach*), **20**, 679.

— Acide HYDROCHLORO-. Prépar. Propr. de l'éther méthylique et sa déchloration par le méthylate de sodium, **20**, 678.

FENONE [ou fenchène]. Fenone lazgyre et fenone inactive par compensation, **19**, 415. — Action de PCl_5 sur la fenone, **20**, 177.

α -FENONECARRONIQUE (Acide). Prépr. Propr. Sels, transformat. en aub-

- dride acide, distillation sèche de l'acide et de son sel de plomb (*Wallach*), **20**, 676.
- (Acide ANHYDRO-). Prépar. Propr. Sel de Pb, oxydation par MnO^4K , constitution, **20**, 677.
- β-FENONECARBONIQUE (Acide). Prépar. Propr. Oxydation par MnO^4K , **20**, 677.
- FENOYLAMINE (PHÉNYL-). Prépar. Propr. Dérivé acetylé, **20**, 527.
- FER. Absorption du bioxyde d'azote par les sels ferreux (*Thomas*), **19**, 343, 419. — Microstructure des alliages de fer et de nickel (*Osmond*), **19**, 823. — Fonction physiologique du fer dans l'organisme de la plante (*Stoklasa*), **19**, 1034. — Nouvelle méthode servant à distinguer les composés organiques des composés inorganiques du fer (*Macallum*), **20**, 187. — Assimilation du fer par l'organisme, **20**, 621.
- (ACÉTATES DE). Production à volonté, dans le même bain, d'acétate ferreux ou ferrique, suivant la densité du courant (*Arth*), **19**, 741.
- (CHLORURES DE). Action chlorurante du chlorure ferrique dans la série aromatique (*Thomas*), **19**, 53, 459, 675. — Prépar. Propr. du dihydrate de chlorure ferreux, **19**, 482. — Action du chlorure ferrique sur les éthers-sels des acides cétoniques, **20**, 701.
- (OXYDES DE). Sur la précipitation de l'oxyde de fer par la potasse (*Hall*), **20**, 584.
- FERGUSONITE. Présence du philippium dans ce minéral (*De Lafontaine*), **20**, 68. — La fergusonite est un minéral endothermique; composition et gaz dégagés pendant l'incandescence (*Ramsay et Travers*), **20**, 428.
- FERMENTATIONS. Influence des mat. colorantes sur la fermentation des vins rouges très colorés, **19**, 42. — Fermentation cellulosique, **19**, 203, 204. — Sur les phénomènes de fermentation (*Stavenhagen*), **20**, 188, 270. — Fermentation alcoolique sans cellules de levure (*Buchner et Rapp*), **20**, 210, 415, 733, 788; (*Neumeister*), **20**, 270; (*de Manassein*), **20**, 270; (*Schunck*), **20**, 636. — Conférence faite à la Société chimique allemande sur la fermentation sans cellules de levure (*Buchner*), **20**, 636. — Fermentation de mûts de vin avec des ferments étrangers au raisin, **20**, 269. — Fermentation du sucre au moyen des ferments sélectionnés (*Bornträger*), **20**, 269. — Recherches de fermentation sur la tourbe, **20**, 304. — Etude chimique et bactériologique de la fermentation de l'herbe fraîche, **20**, 413.
- FERMENTS. Oxydation des amines par les ferments du sol, **19**, 202. — Fixation des enzymes par la fibrine, **19**, 203. — sur un ferment de la cellulose, **19**, 203, 204. — Ferments solubles uréopoiétiques du foie, **19**, 320. — Dédoublement du gentianeose par les ferments solubles, **19**, 480. — Ferments des maladies des vins, ferment mannitique, **19**, 736. — Existence dans l'orge germée d'un ferment soluble agissant sur la pectine, **19**, 1034. — Sur la zymase (*Neumeister*), **20**, 270. — Produits résultant de l'action de la trypsine sur la caséine, **20**, 364. — Protéolyse par l'action de la papaine, **20**, 412. — Enzyme protéolytique du suc de levure comprimée, **20**, 414. — Les enzymes sont-elles dialysables (*Chodschajeff*), **20**, 789. — Action des diverses enzymes sur le glycogène (*Tebb*), **20**, 792. — Action de quelques substances antiseptiques sur les ferments solubles (*Treyer*), **20**, 960. — Voy. aussi DIASTASES.
- FERRINE. Pigment hépatique ferrugineux, **19**, 735.
- FERROCYANURES. Ferrocyanure de baryum et de potassium, **20**, 383.
- FIBRINE. Fixation des enzymes par la fibrine, **19**, 203. — Décomposition de la fibrine par le streptococcus longus, **20**, 411.
- FLAVÈNE (PHÉNACYL-). Format. probable, **20**, 522.
- (PHÉNACYLIDÈNE-). Formation et dérivés divers, dédoublement par l'éthylate de sodium, **20**, 522.
- FLAVONE. Synthèse de divers dérivés de la flavone, **20**, 521. — Comparaison des dérivés de la flavone et du flavonol avec le morin, **20**, 784. — Synthèse de la flavone, **20**, 815. — Propriétés et produits de dédoublement, **20**, 816.
- (β-ETHOXY-). Prépar. Propr. Ebullition avec III, **20**, 520.
- (β-OXY-). Synthèse en partant du dibromure de l'acétyl-o-oxybenzylidèneacétophène, **20**, 520.
- FLUORANE (2.7-DIAMINO-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, sels, **20**, 817.
- (2.7-DINITRO-). Prépar. Propr. Réduction, **20**, 817.
- (2.7-DIOXY-). Prépar. Propr., **20**, 817.
- (PENTANITRO-). Prépar. Propr., **20**, 817.
- (TRINITRO-). Prépar. Propr., **20**, 817.

FLUORÉNONE (3-MÉTHYL-). Prép. Propr. **20**, 818.

— (2-NITRO-). Prép. Propr., **20**, 819.

FLUORESCÉINE. Emploi de la fluorescéine pour la recherche de traces de brome dans un mélange salin, **19**, 44.

— (*p*-MÉTHOXY SULFONE-). Prépar. Propr., **20**, 552.

FLUORESCENCE. Sur les corps fluorescents (*Pawlewski*), **20**, 380. — Relations entre la fluorescence et la constitution chimique (*H. Meyer*), **20**, 427; (*Kunz-Krause*), **20**, 737. — Fluorescence de l'allofluorescéine, **20**, 716; — de l'acide anthranilique (*Pawlewski*), **20**, 816.

FLUORONIDICARBONIQUE (Acide MÉTHANALTRIOXY-). Prép. Propr. Dérivés acétylé et benzoylé, transformé en acide tétraoxyxanthénediacarbonique, **20**, 398.

FOIE. Ferments solubles uréopoiétiques du foie, **19**, 320. — Pigments hépatiques chez les vertébrés, **19**, 735.

FONCTIONS. Sur la fonction acide des diéthers phosphoriques (*Cavalier*), **19**, 733. — Sur les fonctions organiques pouvant se combiner au sulfate mercurique (*Denigès*), **19**, 754, 939. — La phénanthrone possède une fonction phénolique et une fonction cétonique, **20**, 21. — Énergie de certaines bases à fonctions mixtes, **20**, 113, 408. — Conductibilité électrique de quelques bases à fonction mixte, **20**, 241. — Fonction chimique de divers indicateurs colorés (*Waddell*), **20**, 586. — Bases à fonction alcoolique, **20**, 610, 611.

FORMAL. Recherches sur les formals. (*Weber et Tollens*), **20**, 11, 326.

— (DIMÉTHYL-) [ou diméthylméthylal]. Modes de prépar., **20**, 200.

— (DIPHÉNYL-). Préparat. de l'hydrate de peroxyde, **20**, 372.

FORMAMIDE. Prép. Propr. Dérivés sodique et argentique, **20**, 458.

FORMAMIDINE (DIAZOAMINO-). Prépar. Propr. du cyanure, **20**, 219.

— (DICHLOROMÉTHYL-). Le chlorhydrate de cette amiline constitue le corps appelé sesquichlorhydrate d'acide cyanhydrique; son emploi en synthèse, **20**, 806.

— (FORMAMIDODIAZOAMINO-). Prépar. Propr. Chlorhydrate et dérivés divers, **20**, 219.

FORMAZYLBENZÈNE - *m* - CARBONIQUE (Acide). Prép. Propr. Oxydation par AzO^3 , **20**, 775.

— (Acide *o*-CHLORO-). Propr., **20**, 775.

— (Acide *m*-NITRO-). Propr., **20**, 775.

FORMAZYLBENZÈNE - *m, o* - DICARBONIQUE (Acide). Prép. Propr. Isomères *m, o* et *m, p*-dicarboniques, **20**, 775.

FORMAZYLE. Oxydation des dérivés formazyliques renfermant les radicaux méthyle, acétyle et benzoyl **20**, 234.

— (MÉTHYL-). Oxydation, **20**, 235.

FORMAZYLFORMIQUE (Nitrile). Prépar. Propr. Action des vapeurs nitreuses **20**, 234.

FORMAZYLMÉTHYLÉTONE. Oxydation par AzO^3H , **20**, 234.

FORMAZYLPHÉNYLÉTONE. Produit d'oxydation, hydrazone correspondant **20**, 235.

FORMIQUE (Acide). Production du triéthionméthanal dans la préparat. de l'acide formique anhydre au moyen du formiate de plomb et de H_2 , **19**, 131. — Dosage de l'acide formique en prés. d'acide acétique et de corps organiques facilement oxydables, **19**, 472.

— (Acide CARBOXYLBENZOYL-). Format. Sels, **20**, 548.

— (Acide IMIDO-). Action du chlorure de cet acide sur les éthers phénoliques en prés. de AlCl_3 , **20**, 58.

FORMOL. Son action sur le corps thyroïde : conservation des glandes fraîches (*Lepinois*), **19**, 982.

FORMOXYAMIDOXIME (DIBENZYL-). Prépar. Propr., **20**, 922.

FROMAGES. Examen des fromages artificiels au point de vue de leur teneur en graisses étrangères (*Devriès*), **20**, 492.

FUMARIQUE (Acide DIOXY-). Constant d'affinité, **20**, 805.

FUMÉE. Relation entre les propriétés antiseptiques de la fumée de bois et sa teneur en aldéhydes gras **20**, 272. — Détermination colorimétrique de la fumée, **20**, 494.

FURFURALBENZYLPHÉNYLHYDRAZOLE. Préparat. Propr., **20**, 101.

FURFURAMIDE. Chaleurs de combustion et de formation, **19**, 174. — Transformé en furfurine, **19**, 17.

FURFURANE (ACÉTYL-). Son extraction de l'huile de bois et sa constitution établie par synthèse (*Bouvenot*), **19**, 370.

FURFURANOL (TRIPHÉNYL-). Prépar. Propr. de l'acétate, **20**, 536.

FURFURINE. Préparat. par isomérisation de la furfuramide, chaleurs de combust. et de format. Étude de la mochimique du chlorhydrate, **19**, 175.

FURFUROL. Formation à partir de cellulose, de l'oxycellulose et de l'hydrocellulose, **19**, 811. — Produit de condensat., **20**, 389.

G

GAÏACOL. Réaction différentielle des gaïacols et créosotes (*Fonzes-Diacon*), **19**, 191. — Ethers carboniques mixtes de gaïacol et des alcools de la série grasse (*Morel*), **19**, 201. — Deux nouveaux dérivés du gaïacol (*di Boscogrande*), **20**, 437. — Action de SO^2Cl^1 sur le gaïacol, **20**, 708.

— (*p*-AMINO-). Jou 2-méthoxy-4-aminophénol]. Format. Dérivé triacétylé (*Pfob*), **20**, 30. — Prép. Propr. Chlorhydrate (*Rupe*), **20**, 81.

— (BENZYL-). Prép. Propr., **20**, 437.

— (*p*-CYANO-). Prép. Propr. (*Rupe*), **20**, 81.

— (DINITRO-). Prép. Propr., **20**, 80.

— (ISONITROSO-). Prép. Propr. Sel de K, dérivé acétylé, éther éthylique, réduction (*Pfob*), **20**, 30.

— (NITRO-). Prépar. Propr. (*Rupe*), **20**, 80.

— (*p*-NITROSO-). Prép. Propr. Oxydation par le ferriocyanure de potassium, par AzO^2H (*Rupe*), **20**, 80.

— (PICRATE DE). Prép. Propr., **20**, 437.

— (TÉTRABROMO-). Prép. Propr., **20**, 714.

GAÏACORÉSINIQUE (Acide). Extract. Propr. Composit. Dérives diacétylé et dibenzoylé, distillation, transformation en acide norgaïacorésinique (*Herzig et Schiff*), **20**, 786. — Dérivé diéthyhé, **20**, 787.

GAÏÈNE. Formation de cet hydrocarbure, **20**, 786.

d-GALACTOSE. Dédoublément et constitution (*Wohl et List*), **20**, 289.

GALLIQUE (Acide). Action de l'éthanal, de la benzaldéhyde (*Kahl*), **20**, 292. — Produits de la réaction du méthanal sur l'acide gallique (*Mozhlau et Kahl*), **20**, 397. — Substances éliminées par l'urine après ingestion d'acide gallique, **20**, 629.

— (ACIDE METHYLENE-DI-). Prép. Propr. et anhydrides de quatre modifications de cet acide (*Mozhlau et Kahl*), **20**, 397.

GAZ. Détermination de la densité des gaz sur de très petits volumes (*Schloesing fils*), **19**, 192, 314, 368. — Sur les limites d'inflammabilité des mélanges gazeux (*Le Chatelier et Boudouard*), **19**, 435, 481. Actions chimiques exercées par l'effluve électrique sur les systèmes gazeux (*Berthelot*): carbures d'hydrogène et azote, **19**, 511; oxydes

de carbone et azote, **19**, 542. — Appareil permettant d'obtenir des courants gazeux synchrones dans le dosage des gaz de l'atmosphère, **19**, 737, 819. — Nouveaux gaz contenus dans l'air atmosphérique: le krypton, le néon et le métargon (*Ramsay et Travers*), **19**, 934. — Gaz occlus dans les roches cristallisées (*Tilden*), **20**, 68. — Perméabilité du platine, chaud pour les gaz, **20**, 68. — Quatre nouvelles méthodes de mesure des gaz (*Bleier*), **20**, 273. — Nouvelle méthode pour la mesure du volume absolu des gaz (*Bleier*), **20**, 273. — Densité de quelques gaz (*Raileigh*), **20**, 418. — Réfraction de quelques gaz (*Ramsay et Travers*), **20**, 418. — Propriétés électriques des gaz nouvellement préparés (*Townsend*), **20**, 419. — Gaz dégagés par la fergusonite au moment de l'incandescence, **20**, 428. — Divers générateurs à gaz (*Richards*), **20**, 496. — Appareils gazométriques (*Bleier*), **20**, 528. — Gaz des thermes d'Abano, des sulfoni de Toscane, etc., **20**, 574.

GAZ D'ÉCLAIRAGE. Appareil de laboratoire pour la préparation du gaz d'éclairage au moyen des huiles légères de pétrole, **20**, 272. — Nouveaux progrès de l'éclairage Auer (*Bunte*), **20**, 288. — Détermination du soufre dans le gaz d'éclairage, **20**, 433. — Action de l'acide sulfurique concentré sur le gaz d'éclairage (*Fritsche*), **20**, 489. — Sur les manchons à incandescence (*Hintz et Weber*), **20**, 491.

GÉLATINE. Recherche et dosage de la gélatine dans les gommes et substances alimentaires (*Trillat*), **19**, 1017.

GELSOLINE. Extraction et propriétés de cette matière textile, **20**, 109.

GENTIANOSE. Prép. Propr., **19**, 200. — Dédoublément par les ferments solubles, **19**, 480.

GENTISINE. Constitut. Dérivés disazobenzenique et acétyldisazobenzénique, **20**, 874.

GÉRANIOL [ou diméthyl-2.6-octadiène-2.6-ol-8]. Nouveaux dérivés du géraniol (*Flatau et Labbé*): éther phthalique du géraniol ou éther géranylphthalique, **19**, 84, 547, 637; éther tétrabromogéranylphthalique, valérate de géraniol, **19**, 86, 638. — Formule de constitution du géraniol (*Tiemann*), **19**, 530. — Procédés d'identification du géraniol, **19**, 531. — Action de HCl sur le géraniol et saponification du chlorure de géranyle formé (*Tiemann*), **19**, 532. — Nouvelle méthode de

- séparation du géraniol et du citronnellol (*Flatau et Labbé*), **19**, 547, 633.
- GÉRANIQUE (Acide) [ou *diméthyl-2.6-octadiène-2.6-oïque-8*]. Préparation en partant de la citraloxime, **19**, 528. — Constitution basée sur la synthèse de Barbier et Bouveault (*Tiemann*), **19**, 529. — Transformation en acide isogérannique cyclique, **19**, 530.
- (Acide OXYDIHYDRO-) [ou *diméthyl-2.6-octène-2.6-oïque-8*]. Prépar. Propr. Ether éthylique, **19**, 529. — Transformation en acide gérannique acyclique, **19**, 530.
- GERMINATION. Poids molécul. moyen de la matière soluble dans les graines en germination (*Maquenne*), **19**, 41.
- GÉRONIQUE (Acide) [ou *diméthyl-4.4-heptanone-6-oïque-1*]. Son extraction des produits acides de l'oxydation permanganique de l'ionone, propriétés, semicarbazone (*Tiemann*), **19**, 844. — Sa transform. en acide β -diméthyladipique asymétrique, puis en acide α -diméthylglutarique asymétrique et enfin en acide diméthylsuccinique dissymétrique, **19**, 845 à 849.
- GLAUCONIQUE (Acide). Prépar. Prop. Constitution probable des acides glauconiques, nouveau groupe de mat. color. de la quinoïdine (*Doebner*), **20**, 526.
- (Acide DIHYDRO-). Prépar. Conversion en dihydroquinaldine, **20**, 526.
- (Acide DIHYDRO-*p*-ÉTHOXY-). Prépar. Propr. **20**, 526.
- GLAUCOPHANIQUE (Acide). Prépar. Propr. Sels de Na, Ba, **20**, 134.
- GLOBINE. Prépar. Réactions (*Schulz*), **20**, 687.
- GLOBULINES. Globuline du blanc d'œuf (*Panormoff*), **20**, 791. — Globuline retirée du pois (*Osborne et Campbell*), **20**, 792. — Extract. Propr. Composit. de la glycine, globuline retirée de la glycine hispida, **20**, 794.
- GLUCINIUM. Préparat. des bronzes de glucinium (*Lebeau*), **19**, 54, 64. — Prépar. du glucinium par électrolyse, **19**, 409. — Valence du glucinium, **22**, 308.
- (BOROCARBURE DE). Prépar. Propr., **19**, 823.
- (FLUORURE DE). Prépar. Propr., **19**, 824.
- (IODURE DE). Prépar. Propr., **19**, 800.
- (OXYDE DE). Son extraction industr. de l'émeraude au four élec- **19**, 940.
- (OXYFLUORURE DE). Prépar. Propr. Action de HFl au rouge vif, **19**, 824.
- α -GLUCOHEPTONIQUE (Acide DIMÉTHYLÈNE-). Formes isomériques de la lactone diméthylène- α -glucoheptonique, **20**, 12, 327. — Sels de K, Na de l'acide, **20**, 327.
- GLUCOSE. Perfectionnement de la méthode de dosage du glucose de Lehmann et Riegler (*Maquenne*), **19**, 546, 926. — Action du ferri-cyanure de potassium sur le glucose et son application au dosage volumétrique de ce dernier (*Tarugi et Niechoiti*), **20**, 267. — Action de la benzoylhydrazide sur le glucose (*Pinkus*), **20**, 387. — Emploi du carbonate de plomb dans l'analyse du glucose (*Morpurgo*), **20**, 448. — Présence du glucose dans le beurre (*Crampton*), **20**, 576.
- GLUCOSIDES. Osyrine, **20**, 62.
- GLUTACONAMIDE (α -CARBOXYL- γ -CYANO-). Prépar. Propr., **20**, 324.
- (α -DICYANO-). Prépar. Propr. **20**, 324.
- GLUTACONIQUE (Acide). Synthèse de dérivés de l'acide glutaconique (*Errera*), **20**, 849.
- (Acide α -LICYANO-). Prépar. Propr. de l'éther diéthylique et de son dérivé sodé, **20**, 321. — Action de l'alcool bouillant sur cet éther, **20**, 322. — Prépar. Propr. de l'amide, **20**, 324.
- (Acide ISOTRIMÉTHYL-). Prépar. Propr. Anhydride, dérivé anilide, anile, **20**, 141.
- (Acide $\alpha\beta$ -TRIMÉTHYL-) [ou *triméthyl-2.2.3-pentène-3-dioïque*]. Prépar. Propr. Action du brome, **20**, 141.
- GLUTARIQUE (Acide) [ou *pentanedioïque-1.5*]. Etude thermique de cet acide (*Masson*), **19**, 828.
- (Acide DIBROMOTRIMÉTHYL-). Prépar. Propr., **20**, 141.
- (Acide $\alpha\gamma$ -DIMÉTHYL-) ASYMETR. [ou *diméthyl-2.2-pentanedioïque*]. Son extraction des produits acides de l'oxydation permanganique de l'ionone, anhydride, **20**, 848.
- (Acide $\beta\gamma$ -DIMÉTHYL-) [ou *diméthyl-3.3-pentanedioïque-1.5*]. Nouvelle synthèse, anhydride, dérivé phénylamidé, amide acide (*Blaise*), **19**, 500.
- (α -MÉTHYL- β -PHÉNYL-). Prépar. Propr. Anhydride, sel de Cu, **20**, 767.
- (Acide β -OXYTÉTRAMÉTHYL-). Prépar. Propr. Ether éthylique, dérivé acétylé, anhydride acétyle, conversion en acide tétraméthylglutarique, **19**, 546.
- (Acide β -OXY- $\alpha\beta$ -TRIMÉTHYL-) [ou *triméthyl-2.2.3-pentanol-3-dioïque*].

- Prép. Propr. Ether Éthylique, **20**, 141.
- Acide (3-PHÉNYL [ou 3-phénylpentanedioïque]). Prép. Propr. Sels de Ag, Ba, Cu, anhydride, etc., **20**, 766. — Action de SO_2H^2 fumant sur cet anhydride, **20**, 767. — Format. de l'acide et propriétés de son éther méthylique, **20**, 803.
- (Acide $\alpha\beta$ -TRIMÉTHYL-) [ou triméthyl-2.2.3-pentanedioïque]. Propr. Anhydride, dérivé anilidé, **20**, 141.
- GLYCÉRINATES [ou glycérolates]. Prép. Propr. de quelques glycérinates doubles cuproalcalins, **20**, 649.
- GLYCÉRINE [ou propanetriol]. Oxydation à l'aide de la bactérie du sorbose (*Bertrand*), **19**, 371. — Détermination de la glycérine dans les vins sucrés (*Fabris*), **20**, 191. — Nouvelle synthèse totale de la glycérine (*Piloty*), **20**, 198. — Prép. des éthers diéthylique, diméthylrique, dipropylique, diisoamylique, **20**, 434.
- GLYCÉRIQUE (Acide) [ou propanediol-2.3-oïque]. Nouvelle méthode de préparation, **20**, 316.
- (Acide β -MÉTHYL-). Electrolyse du sel de K, **20**, 76.
- GLYCÉROPHOSPHATES [ou phosphoglycérates]. Prép. Propr. du glycérophosphate de calcium cristallisé, **19**, 264. — Dosage volumétrique des glycérophosphates, **19**, 265, 458. — Préparat. des glycérophosphates acides de Ba, Zn, Mg, **19**, 456. — Propriétés des glycérophosphates acides, **19**, 457. — Prép. des glycérophosphates organiques, **19**, 685; leurs réactions, **19**, 687.
- GLYCÉROPHOSPHORIQUE (Acide). Chaleur de neutralisat. par les alcalis, **19**, 200. — Décomposition par concentration dans le vide ou par un faible excès d'acide sulfurique, **19**, 268.
- GLYCIDIQUE (Acide β -MÉTHYL-). Electrolyse du sel de K, **20**, 76. — Chaleur de neutralisat. par KOH, **20**, 77.
- GLYCOCOLLE [ou acide aminoacétique]. Nouvelle synthèse (*Auger*), **19**, 994; (*Bourcet*), **19**, 994, 1005.
- (β -NAPHTYL-). Prép. Propr. de la β -naphtylamide du β -naphtylglycolle, **20**, 403.
- GLYCOGÈNE. Augmentation du poids du corps et transformation de la graisse en glycogène (*Bouchard*), **19**, 1035; observations sur cette transformat. supposée de la graisse en glycogène (*Berthelot*), **19**, 1036. — Hydrolyse du glycogène par les acides minéraux, la diastase et les enzymes (*Tebb*), **20**, 791.
- GLYCOLANILIDE (PHÉNYL-). Prép. Propr., **19**, 775.
- GLYCOLIQUE (Acide 2.5-DICHLOROPHÉNYL-). Prép. Propr., **20**, 339.
- (Acide 1-PHÉNYL-3.4-DIMÉTHYLPYRAZOL-5-). Prép. Propr. Ether méthylique, **20**, 38.
- (Acide 1-PHÉNYL-3-MÉTHYLPYRAZOL-5-). Prép. Propr. Ethers méthylique et éthylique, **20**, 38.
- GLYCOLIQUE (Nitrile 2.5-DICHLOROPHÉNYL-). Prép. Propr. Conversion par HCl en acide correspondant, **20**, 339.
- GLYCOLS. Glycol provenant de la réaction de l'aldéhyde isobutylique sur la benzaldéhyde (*Reik*), **20**, 746; — sur l'isovaléraldéhyde (*Lilienfeld et Tauss*), **20**, 749; — sur l'éthanal, **20**, 750. — Action de la poudre de zinc sur les monobromhydrines de l'éthanediol et du triméthyléthanediol (*Mokiewsky*), **20**, 906; — sur le glycol dibromé dérivé de l'isoprène, **20**, 907.
- GLYOXALDIANILE (TÉTRAMÉTHYLDIAMINO-). Format. Propr., **20**, 351.
- GLYOXALOSAZONE. Formation de la glyoxalosazone et de la glyoxalosotétrazone, **20**, 6, 351.
- GLYOXIME. Formation d'Az-éthers de la glyoxime, **20**, 95, 251, 351, 509.
- (AZ-DIAMINODIPHÉNYL-). Prép. Propr., **20**, 351.
- (*p*-DIOXYDIPHÉNYL-). Modes de formation, **20**, 351. — Propr. Action de la phénylhydrazine, **20**, 352.
- (AZ-DIPHÉNYL-). Préparat. Propr. Réactions, **20**, 96, 252.
- (AZ-TÉTRAMÉTHYLDIAMINODIPHÉNYL-). Prép. Propr. Dédoublement par HCl, **20**, 351.
- (AZ-TÉTRÉTHYLDIAMINODI-*m*-OXYPHÉNYL-). Prép. Propr., **20**, 351.
- (AZ-TÉTRÉTHYLDIAMINODIPHÉNYL-). Prép. Propr., **20**, 351.
- GLYOXYLIQUE (Acide CARBOXYPHÉNYL-) [ou phénylglyoxylcarbonique]. Voy. PHTALONIQUE (Acide).
- (Acide *p*-OXYPHÉNYL-). Prép. Propr., **19**, 75.
- GOMMES. Recherche et dosage de la gélatine dans les gommes (*Trillat*), **19**, 1017. — Etude de la substance dite gomme animale (*Folin*), **20**, 799.
- GOUDRONS. Constitution des goudrons chisteux écossais et formation des goudrons (*Heusler*), **20**, 263. — Sur les constituants du goudron de hêtre (*Harries*), **20**, 285.
- GRAINES. Poids molécul. moyen de la matière soluble dans les graines en germination, **19**, 41. — Formation des réserves oléagineuses des graines et des fruits, **19**, 48. — Pré-

- sence de la choline et de la trigonelline dans les graines de strophantus (*Thoms*), **19**, 415 ; **20**, 358. — Composé phosphoré extrait des graines végétales et se dédoublant avec formation d'inosite, **20**, 239.
- GRAISSES.** Constituants de la matière grasse de la semoule de blé (*Béhal*), **19**, 994. — Déterminat. des mat. grasses contenues dans les tissus animaux (*Bogdanow*), **20**, 266. — Méthode pour obtenir de la viande débarrassée de graisse (*Frank*), **20**, 283. — Réaction délicate pour déceler la présence des matières azoïques jaunes dans les colorants employés pour teindre les graisses (*Geisler*), **20**, 492. — Dosage de la graisse dans les selles des malades (*Smith*), **20**, 492. — Détermination des graisses dans les fromages artificiels, **20**, 492. — Prépar. des graisses iodées et leur sort dans l'organisme, **20**, 797. — Composition de la graisse de phoque, **20**, 799. — Nouvelle méthode de dosage des mat. grasses dans les subst. alimentaires, etc., **20**, 958. — *Voy.* aussi **DÉGRAS**, **SUINT**.
- GRANATANINE** (Méthyl-). Schéma de constitution, **20**, 237.
- GRAPHITIQUE** (Acide). Nouveau mode de préparation, **20**, 740.
- GRAVITATION.** Poids atomique ou gravitation atomique ? (*Dulck*), **20**, 801.
- GUANIDINE.** Action sur l'oxalacétate d'éthyle, **20**, 461.
- (**OXYBENZYLIDÉNAMINO**-). Prépar. Propr. de l'acétate, action sur le chlorure de diazobenzène, **20**, 616.
- H**
- HALOGENES.** Séparation et dosage de l'iode, du brome et du chlore (*Carnot*), **19**, 204, 251. — Action de la potasse alcoolique sur les dérivés dihalogénés, **20**, 122.
- HARMALINE.** C'est une dihydroharmine, **20**, 108.
- (**ACÉTYL**-). Prépar. Propr. **20**, 108.
- (**DIIHYDRO**-). Prépar. Dérivés acétylé et benzoylé, **20**, 108.
- (**MÉTHYL**-). Prépar. Propr. Iodométhylate, **20**, 108.
- HARMINE.** Formation par oxydat. de l'harmaline au moyen de MnO^*K , **20**, 108.

- (**DIMÉTHYL**-). Prépar. Propr. de l'azotate, sels doubles de Pt et Au, **20**, 108.
- (**MÉTHYL**-). Prépar. Propr. **20**, 108.
- HARMIQUE** (Acide). Prépar. Propr., **20**, 109.
- (**ACIDE ÉTHYL**-). Prépar. Propr., **20**, 109.
- (**ACIDE MÉTHYL**-). Prépar. Propr., **20**, 109.
- HÉLIUM.** Liquéfaction (*Dewar*), **19**, 434, 690. — L'hélium dans la classification périodique des éléments (*Wilde*), **19**, 30; (*Ramsay*), **20**, 65. — Hélium dégagé par la fergusonite pendant l'incandescence (*Ramsay* et *Travers*), **20**, 428. — Hélium contenu dans les gaz des thermes d'Abano et des sulfoni de Toscane, **20**, 574. — Réfraction de l'hélium, **20**, 577.
- HÉMATINE.** Composition de l'hématine obtenue par des procédés différents (*Bialobrzieski*), **20**, 183.
- HÉMATOMMIQUE** (Acide). Format. Propr. de ses éthers méthylque, éthylique, amylique, **20**, 110, 951.
- HÉMINE.** Composition de l'hémine obtenue par divers procédés, **20**, 183.
- HÉMINIQUE** (Acide). Conductibilité élect. des acides isomériques et des α - et β -hémipinates de méthyle, **20**, 22. — Dimorphisme de l'hémipinate monométhylque- α , **20**, 765.
- HÉMOGLOBINE.** Chimie de l'hémoglobine et ses dérivés immédiats, **20**, 286. — Richesse du sang en hémoglobine aux grandes altitudes, **20**, 627. — La matière albuminoïde de l'hémoglobine (*Schulz*), **20**, 686.
- (**OXY**-). Nouvelle méthode de préparation de l'oxyhémoglobine de cheval (*Schulz*), **20**, 686.
- HEPTALACTONE.** Prépar. Propr., **20**, 130.
- HEPTANE.** Produits de pyrogénéation, **20**, 116.
- (**DINITRO**-). Prépar. Propr. Réduction, **20**, 456.
- (**NITRO**-). Prépar. Propr., **20**, 456.
- HEPTANEDIMÉTHYLOIQUE-4.4** (Acide DIMÉTHYL-2.6-) [ou diisobutylmalonique]. Prépar. Propr. Action de la chaleur, éther éthylique, **20**, 301.
- HEPTANEMÉTHYLOIQUE-4** (Acide DIMÉTHYL-2.6-) [ou diisobutylacétique]. Prépar. Propr. Chlorure, anilide, *p*-toluide, amide, **20**, 301.
- HEPTANETRIOL-4.6.7** (PROPYL-4- [ou glycérine de l'allyldiisopropylcarbinol]). Prépar. Propr. Ether triacétique, **20**, 844.
- HEPTANOIQUE-4.-2-MÉTHYLOLIDE** (DIMÉTHYL-2.6-) [ou méthylisobutyloxyglutarolactonique]. Prépar. Propr., **20**, 301. — Ether éthylique, **20**, 300.

HEPTANOL-4-MÉTHYLOÏQUE-4 (Acide Diméthyl-2.6.) [ou α -oxydiisobutylacétique]. Prépar. Propr., **20**, 301.

HEPTANOL-2-NITRILEMÉTHYLOÏQUE-4 (Acide Diméthyl-2.6.) [ou α -isobutyl- γ -oxycyanovallérique]. Prépar. Propr. Transformation en diméthyl-2.6-heptanoate d'éthyle-4.2-méthylolide, **20**, 300.

HEPTANOL-2-OÏQUE-7-MÉTHYLOÏQUE-4 (Acide Diméthyl-2.6.). Prépar. Propr. Sel de K, éther diéthylique, **20**, 300.

HEPTANONESULFONAL. Prépar. Propr., **20**, 393.

HEPTÈNE-3-MÉTHYLOÏQUE-4 (Acide Diméthyl-2.6. [ou isopropylisobutylacétique]). Format. Propr., **20**, 302.

HÉTÉROXANTHINE. Voy. XANTHINE (7-Méthyl-).

HEPTÈNE-2-OL-6 (Diméthyl-2.6.). Prépar. Propr. Constitution, action de SO^{H}_2 étendu (Barbier), **19**, 827.

HEPTÈNE-2-ONE-6 (Méthyl-2.). La constitution de la méthylhepténone dérivée du citral est confirmée par les synthèses de Barbier et Bouveault et de Verley (Tiemann), **19**, 526.

HEXAMÉTHYLÉNÉTÉTRAMINE. Sa constitution (Cohn), **20**, 460.

HEXANE (Diméthyl-2.5-nitroso-2.). Prépar. Propr., **20**, 434.

— (Dinitro-). Prépar. Propr., **20**, 456.

— (Nitro-). Prépar. Propr., **20**, 455.

HEXANÉDAL [ou aldehyde adipique]. Formation et conversion immédiate en cyclopenténeméthylal-1, **20**, 908.

HEXANÉDIOÏQUE (Acide Diméthyl-3.3.) [ou β -diméthyladipique asymétr.]. Sa formation à partir de l'acide géronique; ses propriétés et sa conversion en acide α -diméthylglutarique asymétr. (Tiemann), **19**, 845.

HEXANÉDIOÏQUEMÉTHYLOÏQUE-4 (Acide Diméthyl-2.4.). Synthèse de cet isomère de l'acide camphoronique, **20**, 318.

HEXANÉDIOL-1.6 [ou glycol hexaméthylénique]. Synthèse et propriétés de l'éther diéthylique, **20**, 199.

HEXANÉTRIOL-3.5.6 (PHÉNYL-3.) [ou glycérine de l'allyléthylphénylcarbinol]. Prépar. Propr. Ether acétique, **20**, 845.

HEXANOL-4-OÏQUE-6 (Acide Méthyl-2.) [ou acide β -méthylheptylique]. Format. Propr., **20**, 745.

HEXANONE-2-OÏQUE-6 (Acide Diméthyl-3.3.). Sa formation dans l'oxydat. de l'acide isolauronolique, **19**, 535; — du triméthyl-1.1.2-cyclopentène-2 (Blanc), **19**, 702.

HEXANONESULFONAL (Méthyl-). Prépar. Propr., **20**, 393.

HEXÈNE-3-OÏQUE (Acide Diisopropyl-3.4.). Prépar. Propr. de deux isomères stéréo-isomériques, **19**, 130.

HEXÈNE-3-NITRILE-6 (Méthyl-2.) [ou nitrile β -isohepténique]. Prépar. Propr. Action de la potasse alcoolique, **20**, 745.

HEXÈNE-4-NITRILE-6 (Méthyl-2.). Prépar. Propr., Dibromure, **20**, 745.

HEXÈNE-3-OÏQUE-6 (Acide Méthyl-2.) [ou β -isohepténique]. Format. Propr. Lactone, **20**, 745.

β -HOMOCHELIDONINE. Extract. Compos. Azotate, chlorhydrate, chloroplatinate, etc., **20**, 783.

HOMOGENTISIQUE (Acide). Cet acide alcaptonique n'est autre que l'acide dioxypénylacétique (Huppert), **20**, 625.

HOMOPHTALIQUE (Acide) [ou phénéthyloliqueméthylolique-1.-2]. Sa préparation par réduction de l'acide phthalonique, **20**, 395. — Transformation en anhydride, puis en acide hydrodiphallactonique; combinaison de l'anhydride avec le benzène en prés. de AlCl_3 , **20**, 396.

— (Acide DICHLOR-) [ou carboxypényldichloracétique]. Format. Propr. Anhydride, action des alcalis, **20**, 548.

HOMOPIPÉRONYLIQUE (Acide). Prépar. Propr., **19**, 511.

HOMOPIPÉRONYLIQUE (Nitrile). Prépar. Propr., **19**, 510.

HOUILLE. Dosage du soufre dans la houille, **20**, 69.

HUILE D'ACÉTONE. Sa fabrication au moyen des eaux de désuintage des laines, **19**, 202.

— DE BOIS. Cétones extraites des huiles lourdes de bois (Béhal), **19**, 51. — Présence de l'acétylfurfurane- α (Bouveault), **19**, 370.

— DE CADE. Etude de l'huile de cade (Cathelineau et Hausser), **19**, 482, 577; (Adam), **19**, 580.

— DE COTON. Méthode pour déceler sa présence dans les huiles comestibles (Tortelli et Ruggieri), **20**, 836, 960.

— DE MOCAYA DU PARAGUAY. Extraction et propriétés, **20**, 265.

— D'OLIVE. Huiles d'olive de Douro (Portugal) et leurs caractères organoleptiques, **19**, 89. — Action de l'effluve électrique Berthelot, **19**, 668.

— Huile d'olive de la Puglia (Cannoneri), **20**, 265.

— DE RESINE. Sa détermination dans le térébenthène, **19**, 47.

— DE SÈSAME. Constituants et réactions colorées de cette huile, **20**, 64.

HUILES. Etude de la transformation des matières sucrées en huile dans les olives, **19**, 43. — Formation des réserves oléagineuses des graines et des fruits, **19**, 48. — Détermination de l'acidité des huiles, **20**, 266.

- Sur la rancidité des huiles (*Scala*), **20**, 412. — Détermination de l'huile de coton ajoutée, même en minimes quantités, aux huiles comestibles, **20**, 896, 960.
- HUMINE. Prétendue formation d'humine par l'oxydation du sucre au moyen de MnO^{K} , **20**, 363.
- HUMIQUE (Acide). Produits azotés qui accompagnent l'acide humique dans la tourbe, **20**, 574.
- HYDANTOÏNE (AMINO-). Prép. Chlorhydrate, dérivé benzylidénique, **20**, 325.
- (DIPHÉNYL-). Nouvelle synthèse, **20**, 463.
- HYDRACIDES. Influence de l'oxygène sur la décomposition des hydracides par les métaux et spécialement par le mercure, **19**, 94.
- HYDRATES. Hydrate de chlorure ferreux (*Thomas*), **19**, 482. — Hydrates de platinocyanure de magnésium et leur solubilité, **20**, 309. — Hydrates définis de l'acide azotique, **20**, 422. — Sur la théorie de la dissolution de Jakovkine fondée sur une nouvelle interprétation de la théorie des hydrates (*Janatar*), **20**, 451. — Théorie des hydrates appliquée aux solutions (*Flavitsky*), **20**, 452. — Absorption de la vapeur d'eau par des corps chimiques déterminés et sa distribution entre deux masses de corps identiques ou différents (*Bouznikoff*), **20**, 452.
- HYDRATES DE CARBONE. Calcul du volume moléculaire à 0° de divers hydrates de carbone cristallisés, **19**, 30. — Hydrates de carbone de la paille des céréales, **20**, 62, 831. — Précipitation des hydrates de carbone par les sels neutres (*Young*), **20**, 187. — Hydrate de carbone (arabane) contenu dans la diastase du malt (*Wroblewski*), **20**, 189, 635. — Teneur de la tourbe en pentosanes et autres hydrates de carbone, **20**, 303. — Nitration des hydrates de carbone, **20**, 390. — Préparat. d'un hydrate de carbone en partant de l'albumine de l'œuf (*Spenzer*), **20**, 688. — Réaction des hydrates de carbone avec l'eau oxygénée, **20**, 831.
- HYDRAZIDINES. Ce sont des dérivés amidés et non des imides (*Pinner*), **20**, 146.
- HYDRAZINE. Action sur les éthers imidés (*Pinner*), **20**, 146, 148; (*Goebel*), **20**, 148; (*Colmann*), **20**, 149; (*Salomon*), **20**, 149; (*Gradenwitz*), **20**, 151. — Dosage volumétr. de l'hydrazine, **20**, 273.
- (BENZYLIDÈNEMÉTHYL-). Prép. Propr., **20**, 284.
- (BROMO-*p*-TOLYL-). Prép. Chlorhydrate, azotate, dérivé acétylé, **1**, 407. — Condensat. avec le fursul la benzaldéhyde, l'aldéhyde salicique, l'acide pyruvique et son éthyle, **20**, 408.
- (DIFORMYLDIMÉTHYL-). Prép. Propr., **20**, 285.
- (DIMÉTHYL-). Iodhydrate, chlorhydrate, hydrate, oxalate de l'isomère asymétrique, **20**, 284. — Oxalate de l'isomère symétrique, **20**, 285.
- (DIPHÉNYL-). Action sur les éthylacétylacétique et benzoylacétique, **20**, 231.
- (HEPTYL-). Oxydation par le fer cyanure de potassium, **20**, 668.
- (HYDRATE D'). Méthylation par l'acide de méthyle, **20**, 284.
- (MENTHYL-). Oxydation par le fer cyanure de potassium, **20**, 667.
- (MÉTHYL-). Oxalate, action de benzaldéhyde, **20**, 284.
- (OCTYL-). Oxydation par le fer cyanure de potassium, **20**, 668.
- (TRIBENZYLIDÈNEMÉTHYL-). Prép. Propr., **20**, 284.
- (TRIMÉTHYL-). Préparat. de l'iodhydrate, **20**, 284.
- HYDRAZOENZÈNE (DINITRO-ISOAMYL). Prép. Propr., **20**, 233.
- (DINITRO-ISOBUTYL-). Prép. Propr., **20**, 233.
- (DINITRO-ISOPROPYL-). Prép. Propr., **20**, 233.
- (PHÉNYLSULFONE-). Prép. Propr. Dissociat. par les alcalis, **20**.
- (TRINITRO-ISOAMYL-). Prép. Propr., **20**, 233.
- (TRINITRO-ISOBUTYL-). Prép. Propr., **20**, 233.
- (TRINITRO-ISOPROPYL-). Prép. Propr., **20**, 233.
- m*-HYDRAZODIMÉTHYLANILINE. Prép. Propr. Réactions, **20**, 156.
- HYDRAZONES. Isomérisation des produits d'oxydation des hydrazones, **20**, 156.
- Hydrazones dérivées des éthylacétylacétique et benzoylacétique, **20**, 231. — Deux phénylhydrazones isomériques avec le benzénazocyanate d'éthyle, **20**, 872.
- HYDRAZOXIME (DIACÉTYLBENZYLPHÉNYL-). Prép. Propr. Constitut., **20**, 728.
- HYDRAZOXIMES. Leur oxydation par Az^{O} ou par HgO , **20**, 727, 880.
- HYDROBENZAMIDE (2.5-HEXACHLOR-). Prép. Propr., **20**, 330.
- HYDROCARBURES. Sur les dérivés halogénés des hydrocarbures (*Mounier*), **19**, 6, 162, 177, 179, 180, 181, 183, 258, 260, 371, 434, 445, 448, 45.
- Hydruure de dicamphène cristallin (*Etard et Meker*), **19**, 318. — Hydruure de carbone non saturé qui se forme

dans la décomposition pyrogénée des pyromucates alcalinoterreux, **19**, 418. — Réaction générale des carbures éthéniques et combinaisons mercuriques correspondantes (*Déniges*), **19**, 494. — Actions chimiques exercées par l'effluve électrique sur les carbures acétyléniques, éthyliniques et forméniques, soit seuls, soit mélangés d'azote (*Berthelot*), **19**, 541, 542. — Caparrapène, **19**, 643. — Triméthyl-1.1.2-cyclopentène-2 (*Blanc*), **19**, 702. — Sur la formation du pétrole et la polymérisation des hydrocarbures (*Engler*), **20**, 112. — Formation des oléfines, des naphthènes et des carbures benzéniques par distillation sous pression (*Engler et Lehmann*), **20**, 112. — Combinaisons de carbures d'hydrogène avec les sels métalliques, **20**, 122. — Décomposition des carbures à poids moléculaire élevé sous l'influence de la chaleur (*Engler*), **20**, 263. — Hydrocarbures rencontrés dans les pétroles de Pensylvanie, de l'Ohio, du Canada (*Maibery*), **20**, 366; — dans les pétroles du Caucase (*Markownikoff*), **20**, 368. — Nitration directe des carbures paraffiniques (*Worstell*), **20**, 455. — Nouveau procédé pour obtenir les oléfines et les paraffines (*Wolkof et Menschoutkin*), **20**, 646. — Action de l'acide sulfurique concentré sur les carbures nitrosés, **20**, 662. — Gaïène, **20**, 786. — Isomérisation des carbures dans les synthèses par la méthode de Friedel et Crafts (*Konowaloff*), **20**, 858. — Carbone $C^{14}H^{18}$ dérivé de l'alcool amylique actif (*Wassilié*), **20**, 905. — Formation de carbures éthyliniques (*Ipatieff*), **20**, 906. — Voy. aussi ESSENCES, PÉTROLES, TERPÈNES, etc.

HYDROCINCHONINE. Origine, séparation de la cinchonine, propriétés, chloroplatinate, sulfate neutre (*Hesse*), **20**, 356.

— ACÉTYL-. Prép. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, **20**, 356.

HYDROCINCHONINESULFONIQUE (Acide). Prép. Propr. Sel de K, chlorhydrate, chloroplatinate, sulfate, **20**, 357.

HYDROCINNAMIDE [ou cinnhydramide]. Composition centésimale (*Delépine*), **19**, 270. — Action de la chaleur et de l'oxygène, **19**, 271. — Chal. de formation, **19**, 272. — Azotate, sulfate, lactate, **19**, 273. — Hydrocinnamide-azotate d'argent, **19**, 274. — Action des éthers halogénés sur l'hydrocinnamide, **19**, 274. — Schéma de constitution, **19**, 275.

HYDROCOTARNINE. Préparation électrolytique, **20**, 888.

HYDROCOTOÏNE. Synthèse et schéma de structure, **20**, 757.

HYDROGÉNATION. Degrés d'hydrogénation du toluène, **20**, 52; — du m-xylène, **20**, 53. — Hydrogénation de la nicotyrine, **20**, 882.

HYDROGÈNE. Réaction de l'hydrogène sur l'acide sulfurique (*Berthelot*), **19**, 92. — Liquéfaction de l'hydrogène en grande quantité (*Dewar*), **19**, 434, 689. — Action de l'hydrogène sur le paratungstate de potassium, **19**, 747, 1029; — sur le sulfure d'argent et réaction inverse, **19**, 1026. — Densité de l'hydrogène (*Raileigh*), **20**, 418. — Pouvoir réfringent, **20**, 418. — Occlusion de l'hydrogène par le palladium (*Moud, Ramsay et Shields*), **20**, 427. — Absorption de l'hydrogène par le palladium aux températures élevées et sous de fortes pressions (*Dewar*), **20**, 428. — Réfraction de l'hydrogène (*Ramsay et Travers*), **20**, 577. — ARSÉNIE. Action sur le bichlorure de mercure, **20**, 498. — Cas d'empoisonnement par ce gaz, **20**, 688. — (PEROXYDE D') [ou eau oxygénée]. Dosage volumétr. des subst. oxydables par l'eau oxygénée, **20**, 309, 587. — Réactions des hydrates de carbone avec l'eau oxygénée, **20**, 831. — Action de H^2O^2 sur les Azalcoylpipéridines, **20**, 880.

HYDROLYSE. Hydrolyse du glycoyène (*Tebbi*), **20**, 791. — Décomposition hydrolytique du nitrate de bismuth, **20**, 835. — Hydrolyse des chlorure et sulfate cuproammoniques, **20**, 836.

HYDROQUINONE. Chal. de combustion et de formation, **19**, 14.

— (ACÉTYL-). Préparat. par l'action de l'éthanal sur la quinone sous l'infl. de la lumière solaire, **20**, 595. — Propr. Dibenzoate, monoacétate et diacétate, **20**, 596.

— (CARBONATE D'). Prép. Propr., **20**, 554. — Action de la pipéridine, de l'hydrazine, **20**, 555.

— (OXY-). Triacétate, **20**, 596.

— (PHÉNYLDIAMINO-). Prép. Conversion par la soude en anilinoxyquinone, **20**, 935.

HYDROQUINONES. Recherches thermochimiques sur les hydroquinones (*Valeur*), **19**, 13.

HYDROQUINONECARBONIQUE (Acide). Pipéridide et hydrazide, **20**, 555.

HYDROTÉTRAZONE (DIBENZYLIDÈNE-DIPHÉNYL-). Formule de constitution, **20**, 157. — Transformat. en osazone du benzile, **20**, 158.

HYDROTÉTRAZONES. Action des chlorures d'acides sur ces corps, **20**, 157.

HYDROTHYMOQUINONE. Chal. de combustion et de formation, **19**, 14.

HYDROTOLUQUINONE. Chal. de combustion et de formation, **19**, 14.

HYDROXAMIQUE (Acide ACÉT-). Prépr. Propr. du dérivé benzoylé et son dédoublement par les alcalis (*Jones*), **20**, 276. — Points de fusion des isomères α et β de l'éther benzoïque (*Cameron*), **20**, 710.

— (Acide BENZ-). Prépr. Propr. du dérivé benzoylé, **20**, 276.

— (Acide BENZOYLACÉT-). Prépr. Propr. Action du chlorure de benzoyle sur le dérivé sodé, **20**, 276.

— (Acide CARBÉTHOXY-) [ou oxyuréthane]. Prépr. Dérivé sodé, éther méthyllique et dérivé diméthyllique, **20**, 277. — Ether éthylique et dérivés diéthylique, benzoylé et dibenzoylé, **20**, 278.

— (Acide CARBON-). Voy. CARBAMIQUE (Acide OXY-).

— (Acide DIBENZ-). Prépr. Propr. Action du chlorure d'acétyle sur le dérivé potassique, **20**, 276.

— (Acide FORM-). Prépr. Propr. Sels de Cu, Pb, Hg, dérivés sodé et benzoylé (*Jones*), **20**, 277. — Prépr. Propr. Sel de Cu (*Schroeter*), **20**, 922.

HYDROXIMIQUE (Acide ACÉTYLBENZ-). Format. Propr. de l'éther benzoïque, **20**, 276.

— (Acide BENZOYLFORM-). Format. Propr. de l'éther benzoïque, **20**, 277.

— (Acide DIBENZOYLACÉT-). Prépr. Propr., **20**, 276.

HYDROXYLAMINE. Combinaison avec l'acide uranique et l'ammoniaque, **20**, 119. — Action sur les cétones du type $R-CH=CH-CO-CH=CH-R$, **20**, 125. — Action sur les thiocarbonylides, **20**, 143; — sur la phorone, **20**, 201. — Dosage volumétrique, **20**, 273. — Action sur le chlorure de diméthylamidocarbonyle, **20**, 328; — sur le chlorure de carbonyle, **20**, 329; — sur la bromométhylamine, **20**, 409. — Action des hydroxylamines sur les imides chlorés: formation d'anilidoximes, (*Ley*), **20**, 412. — Action sur l'oxyde de mesityle, **20**, 505, 658. — L'hydroxylamine constitue l'amide du peroxyde d'hydrogène (*Wagner*), **20**, 920; (*Kalbfell*), **20**, 920. — Alcoylation de l'hydroxylamine, **20**, 920.

— ACÉTYLDIBENZOYL-. Prépr. Propr., **20**, 276.

— α -BENZOYL- β -ACÉTYLBENZOYL-. Prépr. Propr., **20**, 276.

— (β -*p*-CHLOROBENZYL-). Prépr. Propr. Chlorhydrate, **20**, 229.

— (DIACÉTONE-). Préparat. Oxydat. par HgO, **20**, 505. — Propr. Oxalate, **20**, 658. — Picrate, chlorhydrate, etc., dérivé benzoylé, phénylthiourée, réduction par l'amalgame de sodium, oxydation par HgO, **20**, 659.

— (DIMÉTHYL-). Format. Propr., **20**, 277.

— (ÉTHYL-). Prépr. Propr. de l'iodhydrate et du chlorhydrate, **20**, 921.

— (ISONITROSOPHÉNYL-). Préparat. de l'éther méthyllique, sa réduction et sa saponificat. par la potasse méthylalcoologique, **20**, 560.

— (*p*-NITROSORROMODIPHÉNYL-). Prépr. Propr. Réduction, **20**, 664.

— (NITROSO-*p*-BROMOPHÉNYL-). Prépr. Propr. Sels de K, Ag, **20**, 560. — Prépr. Propr. Réduction et saponificat. de l'éther méthyllique de l'iso-*p*-bromophénylhydroxylaminenitrosamine, **20**, 561.

— *p*-NITROSO-*o*-DIBROMODIPHÉNYL-. Prépr. Propr. Dérivé acétylé, **20**, 664.

— (*p*-NITROSODIPHÉNYL-). Prépr. Propr., **20**, 662. — Sels de Ag, Pb, dérivé acétylé, action de SO₂ de AzO, du chlorure benzenesulfonique, **20**, 663.

— (*p*-NITROSODI-*o*-TOLYL-). Prépr. Propr. Dérivé benzoylé, réduction, **20**, 663.

— (NITROSOPHÉNYL-). Sels de phénylhydrazine et d'hydroxylamine, décomposition spontanée, **20**, 559. — Diazotation, réduction par l'amalgame de sodium, oxydat. par MnO₄K, **20**, 560.

— (β -PHÉNYL-). Action sur la thionylaniline, sur la *p*-thionylphénylencdiamine, **20**, 561; — sur l'aniline et sur SO₂H⁺ en prés. d'éthanol, **20**, 667.

— (PULÉGONE-). Constitution, oxalat. dérivés nitrosé et nitre, action de l'acide iodhydrique, **20**, 827.

— (*p*-TOLYL-). Action sur la *m*-thionyltoluidine, **20**, 561.

— (TRIACÉTONE-) CYCLIQUE. Prépr. Propr. Iodhydrate, chloroplatinate, oxalate, dérivé benzoylé, réduction par l'amalgame, **20**, 293.

— (TRIACÉTONEDI-). Prépr. Propr. Oxalate, chlorhydrate, dérivé dinitrosé, réduction par Zn + HCl, par l'amalgame de sodium, **20**, 292. — Oxydation par HgO, **20**, 506.

— (TRIMÉTHYL-). Prépr. Propr. Iodhydrate, chlorure, picrate, etc., **20**, 921.

HYDROXYLATION. Introduction directe de l'hydroxyle dans la β -oxyphénylène, **20**, 778.

HYLOTROPISME. Formation et transformations des isomères hylotropes (Schaum), **20**, 645.

HYPERURANIQUE (Acide). Voy. **PERURANIQUE (Acide).**

HYPOAZOTEUX (Acide). Nouveau mode de production de l'acide hypoazoteux (*Kaufmann*), **20**, 329. — La décomposition de l'acide hypoazoteux par les acides ne fournit point d'ammoniaque, comme aussi l'oxydation permanganique ne transforme pas quantitativement l'acide hypoazoteux en acide azotique (*Hantzsch et Sauer*), **20**, 329.

HYPOPHOSPHOREUX (Acide). Action des chlorures d'acides sur l'acide hypophosphoreux et les hypophosphites, **19**, 131. — Condensation de l'acide hypophosphoreux avec l'acétone, **19**, 258.

HYPOSULFITES. Réaction des cyanures sur les hyposulfites, **20**, 533.

HYPOXANTHINE [ou sarcine, ou 6-oxy-purine]. Elle accompagne, dans l'urine humaine, la xanthine et la 1-méthylxanthine, **20**, 681, 682.

— (**7-MÉTHYL-**). [ou 7-méthyl-6-oxy-purine]. Prépr. Propr. Iodhydrate, azotate, chloroplatinate, etc., conversion en diméthylthypoxanthine, **20**, 15.

— (**9-MÉTHYL-**). Prépr. Propr. Chlorhydrate, azotate, chloroplatinate, chloraurate, sels de Ba, Ag, **20**, 337.

I

ICHTYLÉPIDINE. Extraction de cette matière protéique des écailles de poisson, propriétés et réactions, **20**, 630.

IMIDAZOL *o*-AMIDO-. Prépr. Propr. de quelques *o*-amido-imidazoles appartenant au type du (3-*o*-amidophénylbenzimidazol, **20**, 259.

IMIDES (Ethers) [ou imino-ethers]. Action de l'hydrazine sur les ethers imides (*Pinner*), **20**, 146, 148; (*Göbel*), **20**, 148; (*Colman*), **20**, 149; (*Salomon*), **20**, 149; (*Gradenwitz*), **20**, 151. — Dérivés acidyles des imino-ethers (*Wheeler, Walden et Metcalf*), **10**, 282.

IMINODIAZOL. Formation des dérivés de l'iminodiazol-1.2 à partir des azoimides aromatiques et des ethers des acides acétylénecarboniques, **20**, 724.

— (**p-AMINOPHÉNYL-**). Prépr. Propr., **20**, 726.

— (**p-NITROPHÉNYL-**). Prépr. Propr. **20**, 725.

— (**Az-PHÉNYL-**). Format. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, oxydation par MnO_4K , **20**, 725.

IMINODIAZOLCARBONIQUE (Acide Az.4-DIPHÉNYL-). Prépr. Propr. Ether éthylique, sels de Cu, Ag, Am, Mg, **20**, 726.

IMINODIAZOLDICARBONIQUE (Acide). Prépr. Propr. Réactions, **20**, 725.

— (**Acide p-AMINOPHÉNYL-**). Prépr. Propr. Oxydation par MnO_4K , **20**, 725.

— (**Acide p-NITROPHÉNYL-**). Prépr. Propr. Ether diméthylque, réduction par $SnCl^4 + HCl$, conversion en *p*-nitrophénylaminodiazol, **20**, 725.

— (**Acide Az-PHÉNYL-**). Prépr. Propr. Sels de Ag, Ca, éther diméthylque, dérivé nitré, **20**, 725.

INDANEDIONE [ou dicétohydriindène]. Recherches sur les dérivés de l'indanedione (*Liebermann*), **20**, 261; (*Ephraïm*), **20**, 893; (*Landau*), **20**, 894.

— (**ANHYDROBIS-**). Mat. color. résultant de sa condensat. avec les amines arom. primaires (*Liebermann*), **20**, 260. — Prépr. Propr. de la *p*-toluide, de la pseudocumidide et de la 3-naphtalide, **20**, 261.

— (**ANHYDROBISDIMÉTHOXY-**). Prépr. Propr. Déméthylation par HCl fumant, **20**, 895.

— (**DIMÉTHOXY-**). Prépr. Propr., **20**, 894.

— (**PHÉNYL-**). Prépr. Propr. de la monotoluide, **20**, 261.

INDANEDIONEMÉTHYLOÏQUE (Acide) [ou dicétohydriindène-*o*-carbonique]. Format. Action de l'hydroxylamine, **20**, 894.

— (**Acide ANHYDROBIS-**). Format. **20**, 894.

— (**Acide DIMÉTHOXY-**). Prépr. Propr. de l'éther éthylique et de son sel de Na, conversion de l'éther en diméthoxyindanedione, **20**, 894.

INDANONE [ou x-hydriindone]. Condensat. avec les aldéhydes, **20**, 522.

— (**2-Brom-**). Prépr. Condensat. avec la benzaldéhyde, avec les oxybenzaldéhydes, etc., **20**, 523.

— (**2-BROMOBENZYLIDÈNE-**). Prépr. Propr. **20**, 523.

— (**2-BROMOXYBENZYLIDÈNE-**). Prépr. Propr. des trois isomères, **20**, 523.

INDANONECARBONIQUE (Acide α -OXY- β -DICHLORO-) [ou β -dichloro- α -oxycétohydriindénecarbonique]. Formation **20**, 547.

INDICATEURS. Fonction chimique de divers indicateurs colorés et origine de leur coloration, **20**, 586.

INDIGO. Nouvelle synthèse des mat. col. de l'indigo en partant de l'acide amidomalonique (*Blank*), **20**, 819.

— Synthèse de l'indigo en partant du phénylglycocole (*Heumann*), **20**, 878.

INDIGO-IMIDE. Format. Constitution probable, **20**, 604.

INDIGOOXIME. Prép. Propr. Réduction par la poudre de zinc en solution alcaline, **20**, 604.

INDIGOTINE. Nouveau dérivé de l'indigotine obtenu par oxydation permanganique en prés. d'acide acétique cristallisable, **20**, 944.

INDOL. Méthylation des indols, **20**, 878.

— (**2,3-DIPHÉNYLÈNE**). Format. par l'action de la phénylhydrazine sur sur la phénanthrone, **20**, 21.

— (**ETHYL**). Prép. Propr. Picrate, **20**, 232.

— (**ISOAMYL**). Propr., **20**, 233.

— (**ISOBUTYL**). Propr. Picrate, **20**, 233.

— (**ISOPROPYL**). Propr. Picrate, **20**, 233.

— (**α -MÉTHYL**). Constitution de la base de Fischer obtenue par l'action de CHI_3 sur l' α -méthylindol (*Brunner*), **20**, 604.

— (**PROPYL**). Prépar. Propr. Picrate, **20**, 232.

α -INDOLCARBONIQUE (Acide **ETHYL**). Prép. Propr. **20**, 231. — Action de l'hypochlorite de sodium, **20**, 231.

— (Acide **ISOAMYL**). Propr. **20**, 233.

— (Acide **ISOBUTYL**). Propr. **20**, 233.

— (Acide **ISOPROPYL**). Propr. **20**, 233.

— (Acide **PROPYL**). Prép. Propr. **20**, 233.

INDOLÉNINE. Définition des indolélines (*Plancher*), **20**, 877.

— **α -ISOPROPYL- β -DIMÉTHYL**. Prép. Propr. Iodométhylate, **20**, 878.

— **TRIMÉTHYL**. Action de l'iode de méthyle, **20**, 878.

— **β AZ-TRIMÉTHYL- α -MÉTHYL**. Iodhydrate, picrate, **20**, 878.

— **β AZ-TRIMÉTHYL- α -MÉTHYLÈNE**. Prép. Picrate, **20**, 878.

INDOLINE. Définition des indolines (*Plancher*), **20**, 877.

— (**β -DIETHYL- α -MÉTHYL** [ou γ -diéthyl-tétrahydroquinoléine]). Oxydation par MnO^4K , **20**, 877.

— (**α - β -TRIMÉTHYL** [ou γ -diméthyl-tétrahydroquinoléine]). Oxydation par MnO^4K , **20**, 877.

INDOLINONE. Prép. Propr., **20**, 39.

— **3-ETHYL**. Prép. Propr. Dérivés acétylé, dinitré, dibromé, **20**, 39.

— **3-MÉTHYL**. Prép. Propr. Dérivés acétylé et dibromé, **20**, 39.

— **PHÉNYL**. Prép. Propr. Dérivés acétylé et monobromé, **20**, 39.

INDOXYLIQUE (Acide). Sa formation au moyen des éthers de l'acide anilidomalonique et sa conversion en indoxyle, puis en indigo (*Blanks*), **20**, 820.

INFLAMMABILITÉ. Sur les limites d'inflammabilité des mélanges gazeux (*Le Chatelier et Boudouard*), **19**, 435, 483; — des mélanges d'air et de vapeurs, **19**, 486.

INOSITE. Composé végétal phosphoré se dédoublant avec formation d'inosite **20**, 239.

IODE. Séparation et dosage de l'iode du brome et du chlore (*Carnot*), **19**, 204, 252. — Nouveau procédé de préparat. de l'iode pur, **20**, 420. — Préparat. des graisses iodées, **20**, 787. — La chimie de l'iode dans le corps thyroïde, **20**, 798. — Action de MnO^4K et du peroxyde de sodium sur les acides de l'iode, **20**, 898. — Cas spéciaux de dosage de l'iode (*Longi et Bonavia*), **20**, 902.

IODHYDRIQUE (Acide). Phénomènes de transposition produits par IH à haute température (*Blanc*), **19**, 163, 214. — Décomposition de IH par la lumière solaire (*Berthelot*), **19**, 1020. — Action de IH sur les dérivés bromés aromatiques (*Herzig*), **20**, 784; — sur l'alcool caprylique secondaire, **20**, 840.

IODINIUM. Iodiniums préparés par l'action des iodochlorures sur les combinaisons organométalliques du mercure : combinaisons du diphenyliodinium, de l'otoliphenyliodinium, etc. (*Willgerodt*), **20**, 548.

IODIQUE (Acide). Emploi de l'anhydrique iodique pour le dosage de l'oxyde de carbone dilué dans de grandes quantités d'air (*Arm. Gattier*), **19**, 416, 941; (*Nieloux*), **19**, 941. — Procédé de dosage des paradiphenols basé sur leur oxydation par l'acide iodique (*Valer*), **19**, 738. — Décomposition de l'acide et de l'anhydride iodiques par la lumière solaire (*Berthelot*), **19**, 1020. — Emploi de l'acide iodique pour l'analyse des iodures, **20**, 121.

ODOFORME. Sa préparation électrolytique, **20**, 456.

IODOMÉTRIE. Dosage du molybdène par la méthode iodométrique (*Giesch*), **20**, 121. — Emploi de l'acide iodique pour l'analyse des iodures, **20**, 121. — Titrage des sels stanneux par l'iode (*Young*), **20**, 384. — Dosage iodométrique du tellure (*Morris et Fay*), **20**, 587.

IODOSPONGINE. Extract. Propr. Comp. Action physiologique, **20**, 796.

IODURATION. Ioduration d'alcools, d'aldehydes et d'acides aromatiques, **20**, 859, 860.

IODURES. Action des iodures alcooliques sur le malate et le lactate d'argent, **20**, 701. — Sort des io-

- dures alcalins dans les tissus de l'organisme, **20**, 797.
- IONÈNE.** Formules de structure de cet hydrocarbure (*Tiemann*), **19**, 521, 851; (*Barhier et Bouveault*), **19**, 838. — Vérification de la formule de l'ionène par le dédoublement de l'ionène (*Tiemann*), **19**, 837.
- (DÉHYDRO-). Structure de ce carbure hypothétique auquel se rattachent les divers produits de dédoublement de l'ionène, **19**, 851.
- IONOLACTONE** (OXY-). Format. Propr. Structure, transform. en un acide dioxydihydrocyclogéranique (*Tiemann*), **19**, 842.
- IONONE.** Les deux phases de la synthèse de l'ionone (*Tiemann*), **19**, 523. — Modes de purification et constantes physiques, **19**, 632. — Procédés d'identification de l'ionone (*Tiemann*), **19**, 633. — Formule de structure de l'ionone et sa vérification par le dédoublement de l'ionène, **19**, 837, 840. — Oxydation de l'ionone par MnO^4K à froid; formation et propriétés de l'oxyionolactone, **19**, 841, 842; acides organiques résultant de l'oxydation permanganique de l'ionone, **19**, 844 à 850. — Sur l'ionone provenant de l'essence de lemon-grass (*Tiemann*), **19**, 893. — Sur les semicarbazones de l'ionone (*Tiemann*), **20**, 765.
- IONS et IONISATION.** Coloration des ions (*Carrara et Minozzi*), **20**, 378. — Rôle de l'ionisation dans la toxicité des sels métalliques (*Maillard*), **19**, 936.
- IRÈNE** (TRIOXYDÉHYDRO-). Ce corps doit être considéré comme une déhydroirène-oxylactone (*Tiemann*), **19**, 522.
- IRONE.** Constitution (*Tiemann*), **19**, 522.
- ISATIQUE** (Acide). Transformation en dérivés de l'acide cinchoninique (*Pfitzinger*), **20**, 483; (*Engelhardt*), **20**, 883. — Condensation avec l'acétone en prés. de soude, **20**, 484; — avec l'acétophenone, la désoxybenzoïne, l'acide pyruvique, la méthyléthylcétone, **20**, 485; — avec l'éther acétylacétique, **20**, 486; — avec la dibenzylcétone, avec l'éther benzoylacétique, avec l'acide lévulique, **20**, 884; — avec l'éther acétonediacarbonique, **20**, 885.
- (Acide *p*-MÉTHYL-). Condensation avec l'acétone, **20**, 486; — avec l'éther acétylacétique, **20**, 885.
- ISOAMYLAMINE.** Action du chlorure benzenesulfonique en prés. de KOH, **20**, 154.
- (BENZÈNESULFONE-). Prépar. Propr. Nitramide, **20**, 154.
- (DIBENZÈNESULFONE-). Prépar. Propr. **20**, 154.
- ISOAMYLE** (CAMPHORYLOXALATE D'). Prépar. Propr., **20**, 573.
- ISOANÉTHOL.** Voy. ESTRAGOL.
- ISOBORNALDOXIME** (BENZYL-O-CHLORO-). Propr., **20**, 229.
- (BENZYL-*p*-CHLORO-). Propr., **20**, 229.
- (BENZYL-*o*-NITRO-). Propr., **20**, 229.
- (*p*-CHLOROBENZYL-). Prépar. Propr., **20**, 229.
- (*p*-CHLOROBENZYL-*p*-CHLORO-). Prépar. Propr., **20**, 229.
- (*m*-NITROBENZYL-*m*-NITRO-). Prépar. Propr., **20**, 228.
- ISOBORNÉOLS.** Isobornéols de synthèse; leur identité avec les alcools fœoïliques (*Bouchardat et Lafont*), **19**, 414.
- ISOBUTYLAMINE** [ou méthyl-2-amino-3-propane]. Action du chlorure benzenesulfonique en prés. de KOH, **20**, 154.
- (BENZÈNESULFONE-). Prépar. Propr. Nitramide, **20**, 154.
- (BENZOYLBENZÈNESULFONE-). Prépar. Propr., **20**, 155.
- (DIBENZÈNESULFONE-). Prépar. Propr., **20**, 154.
- ISOBUTYLE** (BROMACÉTATE D'). Propr., **19**, 36.
- (BROMURE D'). Action sur l'éther β -naphthylméthylique [néroline] en prés. de $AlCl_3$, **19**, 1007.
- (CHLORACÉTATE D'). Propr., **19**, 36.
- ISOBUTYLÈNE** [ou méthyl-2-propène-2]. Action de l'oxyde azoteux, **20**, 838.
- ISOBUTYLÈNEDIAMINE** [ou méthyl-2-diamino-2,3-propane]. Format. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, chloraurate, **20**, 838.
- ISOBUTYLIQUE** (Aldéhyde). Voy. PROPANAL-3 (MÉTHYL-2-).
- ISOBUTYRANILIDE** (2-OXY-). Format. Propr., **19**, 778.
- ISOBUTYRIQUE** (Acide). Sur la transformation de l'acide butyrique en acide isobutyrique (*Hutzler et V. Meyer*), **20**, 74; (*Erlemeyer*), **20**, 246.
- (Acide AMIDOXYL-). Prépar. Propr. Action de l'acide azoteux, **20**, 330.
- (Acide CILLOU-). Châl. de neutralisation par KOH, **20**, 77.
- (Acide DINITROSOUYDRAZO-). Prépar. Propr. Décomposit. par les alcalis, **20**, 330.
- (Acide ISONITRAMINE-). Prépar. Propr. Sels, **20**, 330.
- (Acide NITROSO-). Propr. de l'éther méthylique et de son polymère solide, **20**, 330. — Ether éthylique, **20**, 331.

ISOCOLESTÉRINE. Sa présence dans le suint, propriétés, réactions, **20, 350, 684.**

ISOCRÉATININE. Son extract. de la chair de morue, propriétés, composition, chlorhydrate, sulfate, oxalate acide, combinaisons avec les sels, **20, 627.**

ISOCROTNIQUE (Acide PHÉNYL-). Format. Propr. Sel de Ag, dibromure, **20, 210.**

ISOCYANURATES. Chal. de combustion et de formation molécul. des isocyanurates triméthylrique et triéthylrique, **19, 197.**

ISODÉHYDROCUMINALPHÉNYLHYDRAZONE. Prép. Propr., **20, 400.**

ISODIALURIQUE (Acide MÉTHYL-). Prép. Propr. Structure, transformation en acide δ -méthylurique, **20, 214.**

ISO-INDOL (Az. p-ANISYLDIHYDRO-). Prép. Propr., **20, 439.**

— (Az-BENZYLDIHYDRO-). Prép. Propr., **20, 439.**

— (m-BROMOPHÉNYLDIHYDRO-). Prép. Propr., **20, 597.**

— (CARBOXYPHÉNYLDIHYDRO-) [ou acide dihydro-iso-indolbenzoïque]. Prép. Propr. Sels, **20, 597.**

— (m-CHLOROPHÉNYLDIHYDRO-). Prép. Propr., **20, 597.**

— (Az-ÉTHYLDIHYDRO-). Prép. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, iodo-méthylate, **20, 772.**

— (o-MÉTHYLBENZYLDIHYDRO-). Prép. Propr., **20, 770.**

— (β -NAPHTYLDIHYDRO-). Prép. Propr., **20, 770.**

— (m-NITROPHÉNYLDIHYDRO-). Prép. Propr., **20, 597.**

— (Az-PHÉNYLDIHYDRO-). Prép. Propr., **20, 439.**

— (TOLYLDIHYDRO-). Prép. Propr. des isomères *m* et *p*, **20, 439.**

ISOLACRONOLIQUE (Acide). Comparaison de sa constitution avec celle de l'acide camphorique (*Blanc*), **19, 278, 533, 675.** — Oxydation par MnO^4K , **19, 281**; — par l'acide azotique, **19, 284.** — Dérivés de l'acide isolauronolique (*Bouveault*), **19, 463.** — Oxydation par le mélange chromique et conversion en acide diméthylhexanonolique (*Blanc*), **19, 534.** — Sa constitution est celle d'un acide triméthyl-1.1.2-cyclopentène-2-méthylolique-3 (*Blanc*), **19, 536, 703.** — Dédoublément à 300° en CO^2 et triméthyl-1.1.2-cyclopentène, **19, 700.**

ISOMÉRIE ET ISOMÉRIISATION. Isomérisation de la cinchonine par les acides (*Skraup*), **20, 40**; — de la cinchotine, **20, 41.** — Détermination du nombre des paraffines isomères; de la formule C_nH_{2n+2} (*Herrmann*), **20, 66**; observations

critiques de M. Losanitsch, **21 195**; réponse à M. Losanitsch (*Herrmann*), **20, 385.** — Isomérie de produits d'oxydation des hydrazones (*Minunni*), **20, 99.** — Isomérisation de la dihydrocarvone en carvénone, **20, 107, 488.** — Les espèces isomériques dans les homologues de la série de la paraffine (*Losanitsch*), **20, 122.** — Isomérisation du méthylcyclohexane, **20, 126.** — Régularité d'accroissement des points d'ébullition des isomères de la série grasse (*Menschoutkine*), **20, 19 835.** — Les isomères de l'anéthol, **20, 223.** — Isomérie des anilides des hydrazones, **20, 230.** — Sur une isomérie dans la série de la p-péridine (*Ladenburg*), **20, 446.** — Régularité des points d'ébullition des isomères aliphatiques (*Naimann*), **20, 643.** — Isomères hydrotropes (*Schaum*), **20, 645.** — Isomérisation des thiocyanures de diazonium hologènes (*Hirsch*), **21 668.** — Isoméries *cis* et *trans* dans la série du menthol, **20, 673.** — Tropolamines isomériques, **20, 78.** — Isomérisation des carbures dans les synthèses par la méthode de Friedel et Crafts (*Konowloff*), **21 858.**

ISOMORPHISME. Isomorphisme d'un chlorate basique de cuivre cristallisé avec la variété clinorhombique de la gerhardtite (*Bourgeois*), **11 948, 949.**

ISONAPHTACRIDINE. Formation. Prop. Sels, isomérisation (*Morgan*), **21 865.**

ISONICOTIANIQUE (Acide CHLOROAMINO-). Prép. Propr., **20, 44.**

— (Acide CHLOROXY-). Prép. Propr., **20, 44.**

— (Acide DICHLORO-). Réactions chlorure, amide, éther éthylique, **20, 44.**

— (Acide TÉTRACHLORO-). Prép. Prop. Chlorure, amide, éther éthylique, **20, 45.**

ISONITRAMINES [ou nitrosohydroxylamines]. Formes tautomériques, **20, 327.** — Éthers des isonitramines de la forme $R.Az \begin{smallmatrix} < OR \\ < AzO \end{smallmatrix}$, **20, 328.** — Isonitramines libres et leurs produits de dédoublement (*Hantzsch et Sauer*), **20, 328.** — Modes de préparation et propriétés des isonitramines et des diisonitramines (*Traube*), **20, 331, 332.** — Alcoylation des isonitramines de acides gras (*Sieglaff*), **20, 334.** — Etude des soi-disant isonitramine et de leurs éthers (*Hantzsch*), **20 599.**

ISOPHÉNYLACÉTIQUE (Acide) [ou *cycloheptatriène-méthylolique*]. Schémas de constitution des quatre isomères, **20**, 929. — Préparat. de l'acide β [ou cycloheptatriène-1.3.5-méthylolique] au moyen de l'acide pseudophénylacétique ; propriétés, éther éthylique, amide, **20**, 512, 930. — Action du brome, de la potasse alcoolique, etc., **20**, 930.

ISOPHOROL (DIHYDRO-). Prépar. Propr. des isomères *cis* et *trans*, **20**, 56. — Dérivés acétylés, iodure, **20**, 57.

ISOPHORONE [ou *triméthyl-1.3.3-cyclohexénone-5*]. Synthèse, propriétés, constitution, semicarbazone, phénylhydrazone, oxime et son dérivé benzoylé, action de PCl_5 , réduction par le sodium et l'éthanol (*Knævenagel* et *C. Fischer*), **20**, 56. — Sa non-identité avec la camphorone et ses modes de préparation (*Bredt* et *Ruebel*), **20**, 359. — Propriétés de sa phénylhydrazone et de ses deux oximes isomériques (*Bredt* et *Ruebel*), **20**, 359. — Produits de son oxydation permanganique, **20**, 359, 360. — Sa formule de constitution (*Bredt* et *Ruebel*), **20**, 360 ; (*Kerp* et *Müller*), **20**, 361. — Préparation de l'isophorone, dibromure, dérivé sulfonique et son sel de Ba, oxydation par l'hypobromite de sodium et par MnO_4K (*Kerp* et *Müller*), **20**, 362.

— (DIHYDRO-). Prépar. Propr. Oxime, semicarbazone, **20**, 57.

— *m*-NITROBENZYLIDÈNE-. Préparat. Propr., **20**, 363.

ISOPHORYLAMINE [ou *triméthylamino-5-cyclohexène-1*]. Prépar. Propr. Dérivé benzoylé, chlorhydrate (*Knævenagel*), **20**, 56.

— (DIHYDRO-) [ou *triméthyl-1.3.3-amino-5-cyclohexane*]. Prépar. Propr. Oxalate, urée (*Kerp* et *Müller*), **20**, 362.

ISOPRÈNE [ou méthyldivinyle]. Synthèse et constitution (*Euler*), **20**, 71, 856. — Prépar. Propr. du dibromure d'isoprène et son oxydation permanganique (*Mokievsky*), **20**, 646.

ISOPROPYLE (BIOMACÉTATE D'). Propr., **19**, 36.

— (CHLORACÉTATE D'). Propr., **19**, 36.

ISOPROPYLISOBUTYLACÉTONE. Format. Propr., **20**, 749.

ISOPROPYLPHÉNYLACÉTONE. Mode de format., oximes stéréoisomériques, **20**, 746.

ISOQUINOLÈNE. Chal. de combustion et de formation, **19**, 128.

— (TETRAHYDRO-). Chal. de combustion et de format., **19**, 128.

— (TRICHLORO-). Prépar. Propr., **20**, 472.

ISORHAMNÉTINE. Extraction des fleurs du delphinium zell, oxydation, constitution, **20**, 620.

ISOROSINDONE. Action de PCl_5 , **20**, 718 ; — de l'iodure de méthyle, **20**, 719.

ISOROSINDULINES. Formation et propriétés du chlorhydrate d'isorosinduline n° 4, **20**, 173. — Prépar. Propr. Chlorhydrate et structure de l'isorosinduline n° 5, **20**, 174. — Relations entre les safranines, les isorosindulines et les rosindulines (*Fischer* et *Hepp*), **20**, 717.

ISOTRIAZOXOL (BENZOYLANILIDO-). Prépar. Propr., **19**, 157.

— (BENZOYL-BENZYL-). Propr., **19**, 157.

— (BENZOYLISOBUTYL-). Propr., **19**, 157.

— (BENZOYLPHÉNYL-). Prépar. Propr., **19**, 157.

— (BENZOYL-*p*-TOLYL-). Propr., **19**, 157.

— (*p*-TOLUYLPHÉNYL-). Prépar. Propr., **19**, 158.

— (*p*-TOLUYL-*p*-TOLYLHYDRO-). Propr. Réactions, **19**, 158.

ISOTRIAZOXOLS. Mode de formation, **19**, 157 ; leurs produits de réduction et leur conversion en triazoxols, **19**, 158.

ISOVALÉRALDÉHYDE [ou valéral]. Voy. BUTANAL-1 (MÉTHYL-2).

ISOVALÉROÏNE. Prépar. Propr. Action de la phénylhydrazine, de l'urée, de la thio-urée, **20**, 651.

ISOXAZOL (TRIMÉTHYL-1.3.3-DIHYDRO-). Format. Propr. Chlorhydrate, dérivé nitrosé, **20**, 659.

ISOXAZOLONES. Condensation avec les aldéhydes et les cétones, **20**, 103.

J

JALAPINOLIQUE (Acide). Extract. Prépar. Propr. Ethers méthylrique et éthylique, **20**, 891. — Action de l'acide iodhydrique, oxydation par MnO_4K , schéma de constitution, **20**, 892.

JALAPIQUE (Acide). Prépar. Dédoublement par HCl , **20**, 891.

K

KRYPTON. Nouvel élément contenu dans l'air atmosphérique (*Ramsay* et *Travers*), **19**, 933.

KTYPÉITE. Propriétés de cette nouvelle variété de CO_3Ca différant de la calcite et de l'aragonite, **19**, 317.

L

LACTIMIDE. Poids moléculaire, **20**, 317.

LAIT DE CAOUTCHOUC. Sur les laits de caoutchouc (*A. Girard*), **19**, 812.

— DE FEMME. La totalité du phosphore du lait de femme se présente sous la forme organique (*Stoklasa*), **20**, 628. — Relations qui existent entre la rapidité décroissance du nouveau-né et la composition du lait (*Prosscher*), **20**, 684.

— DE VACHE. Recherches sur le lait et détermination du mouillage (*Villiers et Bertault*), **19**, 305. — Coagulation du lait par la chaleur (*Bardach*), **20**, 60. — Mat. albuminoïdes du lait de vache (*Storch*), **20**, 60. — Etude du phosphore dans le lait de vache, **20**, 628.

LANTHANE (OXALOCHLORURE DE). Format. Propr., **19**, 196.

LARICÉRESINOL. Extract. Propr. Sel de K, dérivés acétylés, **20**, 62.

LAURIONITE. Production artificielle, **19**, 33. — Format. simultanée de laurionite, de phosgénite et de cérusite, **19**, 34.

LEGANORIQUE (Acide). Propr. Hydratation, action du méthanol, **20**, 952.

LÉCITHINE. Sur les lécithines du sucre de canne, **20**, 460.

LÉGUMELINE. Son extraction des légumineuses, composition et propriétés, **20**, 793, 794.

LÉGUMINE. Extract. des légumineuses, composition et propriétés, **20**, 793.

LÉPIDINE (AMINO- α -CHLORO-). Prépar. Propr., **20**, 602.

— (AMINO- α -OXY-). Synthèse, propriétés, **20**, 602.

— (DIOXY-). Prépar. Propr. Oxydat. par MnO_4K , **20**, 603.

— (MÉTHYLAMINO- α -OXY-). Prépar. Propr., **20**, 602.

— (OXY- α -CHLORO-). Prépar. Propr., **20**, 602. — Oxydat. par MnO_4K , **20**, 603.

LÉPIDIQUE (Acide) Prépar. **20**, 603.

— (Acide CHLORO-). Prépar. Propr., **20**, 603.

— (Acide α -OXY-). Prépar. Propr., **20**, 603.

LÉVULINÉMÉTHYLAL. Prépar. Propr. Hydrazone, oxime, polymérisation, **20**, 285.

LÉVULIQUE (Acide) [ou *pentanone-2-oïque-5*]. Mode de formation. Sels, phénylhydrazone, **20**, 211. — Con-

densat. avec l'acide isatique, **20**, 84.

— (Acide δ -DIMÉTHYL-) [ou *méthyl-2-hexanone-3-oïque-6*]. Prépar. Propr. Oxime, dérivé argentique, **20**, 911.

— (Acide α -ISOBUTYL-) [ou *méthyl-2-heptanone-6-méthyl-oïque-4*]. Form. Propr. Semicarbazone, oxydation par l'hypobromite, combinaison avec l'acide cyanhydrique, **20**, 300.

LÉVULIQUE (Aldéhyde). Voy. PENTANONE-2-AL-5.

LÉVULOSE. Préparation biologique au moyen de la mannite, **19**, 938.

LIAISONS. Sur l'existence de noyaux condensés avec liaison en para (*Feist*), **20**, 66. — Sur l'existence de dérivés cycliques possédant une liaison en position para (*Ladenburg et Herz*), **20**, 220. — Sur le changement de place des doubles liaisons orthoquinoidiques dans les azoniuns et sur ses causes (*Kehrmann*), **20**, 566.

LICHENS. Composition des lichens (*Hesse*), **20**, 110, 608. — Principes contenus dans les lichens (*Zopf*), **20**, 182. — Recherches sur les lichens (*Zopf*), **20**, 679. — Sur les principes immédiats des lichens (*Hesse*), **20**, 949, 955.

LICHESTÉRINIQUE (Acide). Compos. Propr. Dérivé monacétylé, **20**, 954.

LIGNONE. Cause de l'instabilité des mat. color. de la lignone, **20**, 609. — Prépar. des bleus d'hexaméthyllignone, de dinitrodiméthyllignone et de méthylènelignone, **20**, 620.

LINALOL [ou licarcol]. Présence du linalol lévogyre dans l'essence de basilic, **19**, 152. — Le pouv. rotatoire, les réactions, produits d'oxydation, etc., assignent au linalol la constitution du diméthyl-2,6-octadiène-2,7-ol-3 (*Tiemann*), **19**, 623. — Transformation du linalol en terpinéol droit fusible à 35° (*Stephan*), **20**, 945; schéma de cette transformation, **20**, 946.

LIQÉFACTION. Liqéfaction de l'hydrogène en grande quantité et de l'hélium (*Dewar*), **19**, 454, 489.

LIQUEUR DE FÉHLING. Sa prétendue autoréduction en présence de sels alcalins (*Görck*), **20**, 355; *Schiffried*, **20**, 356. — Nouvelle méthode de titrage de la liqueur de Fehling (*Riegler*), **20**, 493. — Réduction par les acides minéraux purs (*Javasschitsch*), **20**, 639.

LIQUIDES. Deux phases liquides (*Bancroft*), **20**, 66. — Lois relatives à volume moléculaire des liquides (*Nasini*), **20**, 114, 242, 377. — Etude du liquide cérébro-spinal, **20**, 629. — Propriétés des mélanges de liquides (*Lehfeldt*), **20**, 691.

- LITHIUM** (AZOTURE DE). Prép. Propr., **20**, 535.
- (CARBURE DE). Prép. Chal. de formation (*Güntz*), **19**, 595, 1028. — Sa dissociation (*Moissan*), **19**, 869.
- (PARATUNGSTATE DE). Action de l'hydrogène au rouge, **19**, 748. — Préparation, **19**, 749.
- Lois**. Principe du travail minimum (*Tommasi*), **19**, 441. — Applications des lois de l'équilibre chimique à des combinaisons complexes inorganiques (*Meyerhoffer*), **20**, 2. — Lois relatives au volume moléculaire des liquides (*Nasini*), **20**, 114, 242, 377. — Sur la simplicité des lois des solutions étendues (*Sutherland*), **20**, 115. — Loi de Dalton appliquée aux solutions (*Wildermann*), **20**, 449. — Généralité absolue de la loi de dilution (*van Laar*), **20**, 582.
- LOPHOPHORINE**. Composition, chlorhydrate, **20**, 782.
- LORANDITE** [ou métasulfarsénite thalleux]. Propriétés et forme cristalline, **20**, 120.
- LUMIÈRE**. Action de la lumière solaire sur les acides azotique, iodique, iodhydrique, sur divers mélanges gazeux, oxydes et sels métalliques (*Berthelot*), **19**, 1019. — Progrès de l'éclairage Auer (*Bunte*), **20**, 288. — Recherches sur les manchons à incandescence (*Hintz et Weber*), **20**, 491. — Sur les phénomènes lumineux dans la cristallisation, **20**, 498.
- LUPIN**. Alcaloïdes de lupin blanc (*Soldaini*), **20**, 43.
- LUTIDINE** (DIACÉTYL-) [ou α -diméthyl- β -diacétylpyridine]. Prépar. Propr. Azotate, chloroplatinate, chloraurate, diphenylhydrazone (*Scholtz*), **20**, 106. — Format. Chlorhydrate, chloroplatinate (*Claisen*), **20**, 136. — Formation et propriétés d'un isomère, **20**, 136.
- (DIHYDRODIACÉTYL-). Prépar. Propr. Constitution, action de l'acide nitreux, **20**, 106.
- LUTIDONE** (AMIDO-) [ou α , α '-diméthyl- γ -oxy- β -amidopyridine]. Prépar. Propr. Chlorhydrates, chloroplatinates, **20**, 525.
- NITRO-. Prépar. Propr. Réduction par $\text{Sn} + \text{HCl}$, **20**, 525.
- M**
- MAGNÉSIUM** (CARBURE DE). Préparat. à l'état impur, dissociation (*Moissan*), **19**, 870.
- (MÉTHYLCARBONATE DE). Préparat. Propr. Structure, **20**, 128.
- (MÉTHYLSULFITE DE). Prépar. Propr. Structure, **20**, 128.
- (PLATINOCYANURE DE). Hydrates de ce sel et leurs courbes de solubilité, **20**, 309.
- (SULFURE DE). Prépar. Propr. du sulfure anhydre et cristallisé, **19**, 1027.
- MAÏS**. Sucre réducteur contenu dans treize variétés de maïs, **20**, 368. — Analyse de la farine de maïs contaminée par le *penicillium glaucum*, **20**, 640.
- MALÉINIMIDE** (AMINOÉTHYL-). Prépar. Propr., **20**, 920.
- MALÉIQUE** (Acide BROMO-). Recherches sur le sel de Na acide, **20**, 316. — (Acide DIOXY-). Constante d'affinité, **20**, 805.
- MALIQUE** (Acide) [ou *butanoldioïque*]. Son dosage dans les raisins, **19**, 585. — Combinaison avec l'acide titanique, **20**, 324. — Extract. Propr. de l'acide des crassulacées, ses sels de Ca, Ba, Ag, Pb, éther méthylique, amide, anhydride, **20**, 651. — Pouvoir rotatoire et comparaison avec l'acide malique des baies de sorbier, constitution, **20**, 652.
- (Acide BROMO-). Recherches sur le soi-disant acide bromomalique (*Mendthal*), **20**, 316.
- MALONIQUE** (Acide ANILIDO-). Prépar. Propr. Sel de Am (*Reissert*), **20**, 387. — Transformat. de ses éthers en éthers de l'acide indoxylque, puis en indoxyle et enfin en indigo (*Blank*), **20**, 820.
- (Acide DIMÉTHYLLALLYL-). Prépar. Propr., **20**, 648.
- (Acide ETHOXYL-). Prépar. Sels de Na, Ag, Ba, **20**, 506.
- (Acide ETHYL-). Diméthylamide et tetraméthylamide, **19**, 154. — Données thermiques relatives à cet acide, **19**, 828.
- (Acide ISOVALÉRYLIDÈNE-). Prépar. Propr. Sel de Ca de l'héminitrile et son dédoublement par la potasse alcoolique, par la chaleur, **20**, 745.
- MALONYLMÉTHYLANILIDE**. Prépar. Propr. **20**, 802. — Dérivé sodé et sa conversion en méthylanilide de l'acide éthanetétracarbone, sa combinaison avec l'éther cinnamique, **20**, 803.
- MALTOSE**. Dosage du maltose au moyen de la liqueur de Fehling, **19**, 45. — La conversion de l'amidon en maltose comporte deux phases distinctes, **19**, 735.
- MACLEVINE**. Extraction, identité avec la protopine, propriétés, sels, oxydation, hydrogénation, **20**, 783.

MANGANÈSE. Recherche du Mn dans les minéraux, les végétaux et les animaux (*Péchar*), **19**, 1037. — Sur l'état d'oxydation du manganèse précipité par les chlorates alcalins, **20**, 693. — Dosage du Mn à l'état de sulfate et d'oxyde, **20**, 694.

— (CARBURE DE). Sa dissociation au four électrique, **19**, 409. — Formation par l'action du carbure de calcium sur Mn_3O_4 (*Moissan*), **19**, 872. — (CHLORURE DE AM ET DE). Prépar. Propr., **20**, 536.

MANNOSE. Sa présence dans l'écorce d'oranges fraîches, **19**, 408.

MASUT [ou mazout]. Recherches sur ce résidu de la distillation du pétrole, **20**, 491.

MÉLANGES. Limites d'inflammabilité des mélanges gazeux, **19**, 435, 483; — des mélanges d'air et de vapeurs, **19**, 486. — Oxydation d'un mélange d'éthanol et de méthanol (*Trillat*), **19**, 987. — Tension de vapeur, points de fusion et d'ébullition des mélanges ternaires (*Miller*), **20**, 66. — Mélanges ternaires (*Bancroft*), **20**, 378. — Appareil à mélanges (*van Rijn*), **20**, 496. — Etude sur la fusibilité d'un mélange à trois composants (*Carveth*), **20**, 577. — Propriétés des mélanges de liquides (*Lehfeldt*), **20**, 691. — Points d'ébullition des mélanges de benzène et d'éthanol (*Thayer*), **20**, 691.

MÉLÉZILOSE. Son absence dans la manne de l'alhagi camelorum, **20**, 416.

MENTHOL. Pouvoir rotatoire des éthers du menthol (*Tchougaeff*), **20**, 107. — Isoméries *cis* et *trans* dans la série du menthol (*Wallach* et *Werner*), **20**, 672.

MENTHONAMINE. Voy. MENTHONE (2-AMINO-).

MENTHONE. Prépar. de la menthone- α et de sa semicarbazone, **19**, 789. — Menthone gauche et sa semicarbazone, **19**, 790. — Semicarbazone de la menthone Bourbon, **19**, 790.

— 2-AMINO-. Prépar. Constitution, chlorhydrate, chloroplatinate (*Odde*), **20**, 49.

— 4-AMINO-. Prépar. Propr. Chlorhydrate, oxime, semicarbazone et dérivé benzoylé; réduction de l'aminomenthone en aminomenthol; réduction de l'oxime en diamine et action de AzO^+K sur le chlorhydrate de cette diamine (*Schewsky*), **20**, 829, 891.

— 4-NITRO-. Produits de réduction, **20**, 891.

MENTHONECARBONIQUE (Acide). Prépar. Constitution, réactions, **20**, 87. —

Propr. Sel de Ag, action du nitrite de sodium, **20**, 49.

MENTHONEDICARBONIQUE (Acide). Prépar. Propr. Constitution, **20**, 48, 49.

MENTHYLAMINE (BROMO-). Action de l'hydroxylamine (*Kijner*), **20**, 40.

d-MENTHYLAMINE [ou *cis*]. Action de AzO^+H , **20**, 673, 675. — Préparat. Propr. Urée et phénylurée correspondantes, iodure et hydrate de d-menthyltriméthylammonium *Wallach* et *Werner*, **20**, 674.

l-MENTHYLAMINE [ou *trans*]. Action de AzO^+H , **20**, 673. — Constantes physiques, urée et phénylurée correspondantes, azotite, l-menthylm-tylnitrosamine, l-menthyléthylm-nitrosamine, etc., iodure, triiodure et hydrate de l-menthyltriméthylammonium (*Wallach* et *Werner*), **20**, 674.

MERCÉRISAGE. Un mode de mercérissage du coton non accompagné du retrait du fil (*Ducat*), **19**, 718; (*Lefèvre*), **19**, 859.

MERCURE. Réaction directe de l'acide sulfurique sur le mercure à la température ordinaire (*Berthelot*), **19**, 93. — Combinaisons mercuriques des carbures éthéniques (*Denigès*), **19**, 494. — Combinaisons mercuriques des bases organiques (*Pesci*), **20**, 89, 349. — Combinaisons doubles formées par les sels baloïdes du mercure, **20**, 116. — Détermination des sels mercuriques, **20**, 273. — Action de l'acide sulfurique concentré sur le mercure (*Baskerville* et *Miller*), **20**, 424. — Séparation des sels de mercure et de bismuth, **20**, 501. — Action des oxydes d'azote sur les mercurialcoyles (*Kunz*), **20**, 858.

— (AZOTATE DE). Combinaison de l'azotate mercurique avec le triméthylcarbinol, **19**, 384.

— (CHLORURE DE). Partage du chlorure mercurique entre le toluène et l'eau, **20**, 383. — Action de l'hydrogène arséné sur $HgCl_2$, **20**, 488. — Combinaison de $HgCl_2$ avec l'acétylène, **20**, 839.

— (DIACÉTYLURE DE). Prépar. Propr. **20**, 839.

— (SULFATE DE). Combinaison du sulfate mercurique avec l'alcool tertiaire (*Denigès*), **19**, 752; — avec l'alcool amylique tertiaire, **19**, 753. — Fonctions organiques pouvant se combiner au sulfate mercurique (*Denigès*), **19**, 754, 839.

— (SULFURE DE). Production artificielle de cinabre, **20**, 117.

MERCURE-DIÉTHYLE. Action de l'iodochlorure de phényle, **20**, 349.

MERCURE- α -DINAPHTYLE. Action de Az^+O_3 et de Az^+O_4 , **20**, 859.

MERCURE-DIPHÉNYLE. Action des iodo-chlorures, **20**, 518.

MERCURE-*o*-DITOLYLE. Action de Az^3O^3 et de Az^2O^4 , **20**, 859.

MERCURE-*p*-DITOLYLE. Action de Az^3O^3 et de Az^2O^4 , **20**, 859.

MERCURE-ÉTHYLE (CHLORURE DE). Action de l'iodochlorure de phényle, **20**, 549.

MERCURE-PHÉNYLE (CHLORURE DE). Action des iodochlorures, **20**, 548.

MÉROQUINÈNE. Action du brome, **19**, 431.

— (ACÉTYL-). Prép. Propr., **19**, 432.

— (BROMO-). Bromhydrate, picrate, dérivé, nitrosé, **19**, 431. — Combinaison avec KBr, **19**, 432.

— (OXY-). Prép. Propr., **19**, 432.

MÉSITYLE (Oxyde de). Divers produits de réduction, **20**, 7. — Dérivé sulfonique et ses sels, **20**, 362. — Action de l'hydroxylamine, **20**, 505, 658 : formation des oximes stéréoisomériques α et β , **20**, 658, 659. — Transposition moléculaire de l'oxime β , **20**, 826.

MÉSITYLÈNE (ACÉTYL-). Réduction par Na et l'éthanol, **20**, 763.

— (BENZOYL-). Propr. Réduction par Na et l'éthanol, **20**, 762.

— (BENZYL- [ou 1.3.5-triméthophénylméthane]phényle). Prép. Propr., **20**, 762.

— (DIBROMO-). Action du sodium sur ce corps, **20**, 79.

— (TRIAMINO-). Prép. Propr. Chlorhydrate, action de l'anhydride acétique bouillant, dedoublement par hydrolyse, **20**, 761.

— (VINYL-). Prép. Propr. Polymère, **20**, 763.

MÉSITYLÉNIQUE (Acide) [ou 3.5-diméthylbenzoïque]. Teneur en eau de cristallisation du sel de calcium (Salzer), **20**, 468. — Éthérification au moyen du diazométhane, **20**, 513.

MÉSOLALIQUE (Acide). Formation dans le dedoublement de l'acide allocatourique, **20**, 920.

— (Acide MÉTHYLAMIDO-). Prép. Sel de Ba, phénylhydrazone, **20**, 920.

MÉTARGON. Nouvel élément contenu dans l'air atmosphérique (Ramsay et Travers), **19**, 934.

MÉTASULFARSÉOSULFOXYMOLYBDATES. Sels de K, Na, **20**, 118.

MÉTAUX. Sur les métaux de la fergusonite, Delafontaine, **20**, 68; Ramsay et Travers, **20**, 428.

MÉTÉORITES. Quatre nouvelles météorites d'Australie (Ward), **20**, 429.

MÉTHANAL [ou aldéhyde formique]. Action du sulfhydrate d'ammoniaque, **19**, 435. — Action de la

phénylhydrazine en présence d'acide acétique, **20**, 6. — Combinaisons avec les alcools polyatomiques et les acides du groupe des sucres, **20**, 11. — Action sur les substances protéiques, **20**, 59. — Combinaisons de méthanal et d'acide urique, **20**, 79, 338. — Réaction sur l'acide gallique, **20**, 337. — Recherche du méthanal dans les substances alimentaires, **20**, 896. — Combinaisons avec le chloral, **20**, 909.

MÉTHANE. Théorie des réactions des dérivés tri- et tétra-halogénés du méthane (Nef), **20**, 377.

— (ACÉTYLISOBUTYRYL-). Prép. Propr. Dérivé cuivrique, **20**, 655.

— (BROMODINITROPOTASSIUM-). Format. Propr. **20**, 590. — Sa formation accompagne celle de la bromopicroïne, **20**, 591.

— (BROMONITRO-). Mode de préparat. **20**, 70.

— (DIBROMODINITRO-). Format. Propr. Action de la potasse alcoolique, **20**, 590.

— (2.5-DICHLOROPHÉNYLDICRÉSYL-). Prép. Propr. **20**, 340.

— (DIFORMAZYL-). Format. Propr. **20**, 565.

— (Di-*o*-NITROBENZYL-NITRO-). Prépar. Propr. **20**, 512.

— (DINITROPHÉNYLDIACÉTYL-). Action de l'aniline, **19**, 74.

— (DIPHÉNYL-). Préparat. par réduction de la benzophénone, constantes physiques, **20**, 762. — Sulfonation, **20**, 814.

— (*p*-ETHOXYDIPHÉNYL-) [ou éther éthylique du *p*-benzylphénol]. Propr. **20**, 762.

— (NITRO-). Condensat. avec les aldéhydes aromat. substitués, **20**, 512.

— (PHÉNYLISOPROPYLPHÉNYL-) [ou méthoéthylphénylméthane]phényle]. Prépar. Propr. **20**, 762.

— (SODIUMNITRO-). Action du chlorure de benzoyle, **20**, 277; — de $HgCl^2$, **20**, 277.

— (TRIBROMONITRO-) [ou bromopicroïne]. Action de CyK , **20**, 589.

— TRIPHÉNYL-*l*. Voy. TRIPHÉNYLMÉTHANE.

MÉTHANE-*o*-CARBONIQUE (Acide DITOLYLPHÉNYL-). Prépar. Propr. Ether éthylique, **20**, 345.

MÉTHANEDISULFONIQUE (Acide). Sa format. dans l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'acétylène, propriétés, sels de Ba, Am, K (Muthmann), **20**, 802; (Schroeter), **20**, 839.

— (Acide 4.4'-DIPHÉNYL-). Prép. Propr. du chlorure, de l'anilide et de la piperidide, **20**, 814.

- MÉTHANE-OXY-CHLOROMÉTHANE** [ou éther chlorométhylque]. Action du zinc sur cet éther, **20**, 278.
- MÉTHANOL** [ou alcool méthylique]. Principes d'une nouvelle méthode de recherche du méthanol (*Trillat*), **19**, 984. — Produits de l'oxydation du méthanol par le bichromate de potassium et SO^4H^2 , **19**, 985. — Oxydation d'un mélange d'éthanol et de méthanol et condensation des produits de cette oxydation avec la diméthylaniline, **19**, 987, 988. — Procédé de recherche et dosage du méthanol dans l'éthanol (*Trillat*), **19**, 989. — Action dans diverses conditions sur le sulfate et l'azotate de *p*-diazotoluène, **20**, 472. — Action sur les sels de nitrodiazobenzène et sur les acides nitrodiazobenzéniques, **20**, 473; — sur le sulfate d'*o*-diazotoluène, **20**, 474; — sur les trois isomères du diazophénol (*o*, *m*, *p*), **20**, 475.
- MÉTHANOXIME** [ou formaldoxime]. Prép. Propr. Polymérisat. Combinaisons avec les hydracides, hydrolyse par les acides étendus, **20**, 696. — Réduction du chlorhydrate par $\text{Sn} + \text{HCl}$, réactions diverses, **20**, 697.
- (ACÉTYL-). Prép. Propr. **20**, 696. — Réduction par $\text{Sn} + \text{HCl}$, **20**, 697.
- (BENZOYL-). Propr. **20**, 696.
- MÉTHÉNYL-*o*-CRÉSYLPHÉNYLAMIDINE**. Formation de deux isomères, **20**, 870.
- MÉTHÉNYLDI-*o*-CRÉSYLAMIDINE**. Propr. Action de l'aniline, **20**, 870.
- MÉTHÉNYLDIPHÉNYLAMIDINE**. Modes de format. Propr. **20**, 870. — Action de la *p*-toluidine, **20**, 869.
- MÉTHÉNYLPHÉNYL-*p*-CRÉSYLAMIDINE**. Prép. Propr. Chloroplatinate, pierates de quatre isomères, **20**, 869.
- MÉTHOXYLE** (Groupe). Son action sur la diazotation de quelques bases aromatiques, **20**, 293.
- MÉTHYLAL**. Condensation avec la diméthylaniline, **19**, 986.
- MÉTHYLAMINE**. Action sur l'aposafranine, **20**, 97; — sur l'acétylurthane, **20**, 702.
- (MÉTHANOL-). Prépar. Propr. **20**, 610. — Réactions, pierate, chlorhydrate, chloraurate, chloroplatinate, **20**, 611.
- (ÉTHANOL-). Prépar. Propr. Réactions, pierate, chlorhydrate, chloraurate, chloroplatinate, **20**, 610.
- MÉTHYLANISYLCÉTONE** (*p*-Bromo-). Prép. Propr. **20**, 291.
- MÉTHYLANISYLDICÉTONE** (Dibromo-). Prép. Propr. **20**, 291.
- MÉTHYLATION**. Méthylation des deux vinylacétalcamines α et β , **20**, 42; — de l'hydrate d'hydrazine, **20**, 284. — Méthylation des iudols, **20**, 876.
- MÉTHYLCARBONIMIDE** [ou isocyanate de méthyle]. Chal. de combustion et de formation molécul., **19**, 194.
- MÉTHYL-*p*-CHLORANISYLCÉTONE** (Chloro-). Prép. Propr. **20**, 20.
- MÉTHYLE** (γ -ACÉTYLDIMÉTHYLACÉTYLACÉTATE DE) [ou diméthyl-2,2-hexanedione-3,5-*o*-ate de méthyle]. Prép. Propr. Dérivés sodé et cuivrique, oxime, dédoublement par HCl dilué, action de l'ammoniaque concentrée, **20**, 655.
- (ACÉTYLÈNEDICARBONATE DE). Action sur la diazobenzénimide, **20**, 721.
- (AMIDOMÉTHYLÈNACÉTYLACÉTATE DE). Propr. **20**, 132.
- (BENZOATE DE). Nitration, **19**, 111.
- (β -BENZOYLPROPIONATE DE). Propr. **20**, 213.
- (BÉTROCINOLCARBONATE DE) [ou physcianine ou acide atracique]. Format. Propr. **20**, 953.
- (CAMPHORYLOXALATE DE). Prépar. Propr. Phénylhydrazide, **20**, 533.
- (CYANACÉTATE DE). Action des chlorures de tétrazodiphényle, de tétrazodi-*o*-tolyle sur cet éther, **19**, 1033.
- (CYANOXALATE DE). Prépar. Propr. Phénylhydrazide, **19**, 8.
- DIMÉTHYLACÉTYLACÉTATE DE. Action de Na sur cet éther, **20**, 154.
- DIMONOCOLORACÉTYLTARTRATE DE. Nouvelle préparat. Pou. rotat., **20**, 504.
- (DIPHÉNYLHYDRAZONECYANACÉTATE DE). Prép. Propr. **19**, 138.
- (*o*-DITOLYLHYDRAZONECYANACÉTATE DE). Prép. Propr. **19**, 138.
- (ÉTHOXYMÉTHYLÈNOCYANACÉTATE DE). Prép. Propr. **19**, 742.
- (HÉMIPINATE DE). Conductibilité électr. des éthers α et β , **20**, 23.
- IODONITROBENZOATE DE. Préparat. Propr. des isomères *o* et *p*, **19**, 111.
- ITACONATE ACIDE DE. Prép. Propr. **20**, 207.
- (MÉSACONATE ACIDE DE). Prépar. Propr. des isomères α et β , **20**, 25.
- (MÉTHOXYMÉTHYLÈNACÉTYLACÉTATE DE). Prép. Propr. **20**, 131.
- (MÉTHYLISONITRAMINBENZYLACÉTATE DE). Prép. Propr. **20**, 335.
- (*o*-MÉTHYLOLHEXAHYDROBENZOAIF DE). Prép. Propr. **20**, 557.
- (OXALATE DE). Action sur le camphre en prés. du sodium, **20**, 575.

- (OXYMÉTHYLÈNACÉTYLACÉTATE DE). Prép. Propr. **20**, 131.
- (OXYMÉTHYLÈNÉCYANACÉTATE DE). Prép. Propr. **19**, 742.
- (PHOSPHATE DE). Prép. Propr. du phosphate triméthylque, **19**, 887.
- (TARTRATE DE). Modes de préparat. Pour. rotatoire, **20**, 698.
- MÉTHYLÈNE**. Composés méthyléniques de quelques alcools polyatomiques et acides du groupe des sucres, **20**, 326. — La chimie du méthylène (*Nef*), **20**, 369.
- (ACÉTOXYPHÉNYL-). Réactions à l'état naissant, **20**, 371.
- (DIPHÉNYL-). Réactions du diphenylméthylène naissant, **20**, 369.
- OXY-). Composés oxyméthyléniques (ou formyliques) (*Claisen*), **20**, 130: combinaisons dérivées de l'éther acétylacétique, **20**, 131; — de l'acétylacétone, **20**, 134; — du malonate d'éthyle, **20**, 136.
- (OXYPHÉNYL-). Réactions à l'état naissant, **20**, 371.
- (PHÉNYL-). Réactions à l'état naissant, **20**, 369.
- MÉTHYLÈNEDIISONITRAME**. Prép. Sels de Na, K, Am, d'aniline, éthers méthyléniques et éthyliques α et β , **20**, 333.
- MÉTHYLÉTHYLACÉTONE**. Préparat. au moyen des eaux de désuintage des laines, **19**, 202. — Condensat. avec l'acide isatique, **20**, 485.
- MÉTHYLISOBUTYLACÉTONESULFONIQUE (Acide)**. Prép. Sels de Na, Ba, Ag, **20**, 362.
- MÉTHYLISOBUTYLACÉTOXIMESULFONIQUE (Acide)**. Propr. Sels de Na, Ba, **20**, 362.
- MÉTHYLISOPROPYLACÉTONE**. Format. Propr. **20**, 751, 752. — Transformat. en acide méthylisopropoxyacétique, **20**, 753. — Condensation de sa phénylhydrazone et de sa méthylphénylhydrazone au moyen de ZnCl_2 , **20**, 877, 878.
- MÉTHYLMORPHIMÉTINE** [ou méthocodine de Grimaux]. Format. Propr. **20**, 177.
- (BROMO-). Prép. Propr. Acétate, **20**, 177.
- MÉTHYLPHÉNÉTHYLACÉTONE** (*p*-BROMO-). Propr. **20**, 291.
- MÉTHYLPHÉNYLAMINE** (*o*-XYLYLÈNE-BIS-). Prépar. Prop. (*Scholtz*), **20**, 440; (*Partheil et Schumacher*), **20**, 440.
- MÉTHYLPHÉNYLACÉTONE**. Dérivés dichlorés, dibromés et chlorobromés (*Collet*), **19**, 361.
- MÉTHYLPHOSPHINIQUE (Acide)**. Ethers diphenyliques, di-*p*-crésyliques, di-*m*-crésyliques, di-*p*-chlorophényliques, etc. **20**, 615, 616.
- MÉTHYLPROPYLACÉTONE**. Action du sodium, **20**, 201. — Propr. de l'oxime et sa conversion en amylamine secondaire, **20**, 846.
- (DIBENZOYL-). Prép. Propr. **20**, 201.
- MEZCALINE**. Propr. Chlorhydrate, iodhydrate, chloraurate, etc. Oxydation par MnO_4K , action physiologique, **20**, 782.
- MICROORGANISMES**. Action de la fleur de vin sur la sorbite (*Matrol*), **19**, 159; (*Bertrand*), **19**, 303. — Action de la bactérie du sorbose sur les alcools plurivalents (*Bertrand*), **19**, 259, 347, 371. — Mucine vraie produite par un bacille fluorescent pathogène (*Lepierre*), **19**, 416. — Voy. aussi BACILLES ET BACTÉRIES.
- MIGRATIONS ATOMIQUES**. Voy. TRANSPOSITIONS.
- MINÉRAUX**. Production artificielle de la laurionite et de composés isomorphes avec elle, **19**, 33; — de la phosgénite et de la phosgénite bromée, **19**, 34; — de la laurionite, de la phosgénite et de la césurite, **19**, 34. — Production du carbonate cristallisé de cadmium et de la diallogite, **19**, 34. — Formation d'anhydrite par calcination du gypse à haute température (*Lacroix*), **19**, 316. — La kypéite, **19**, 317. — Les métaux de la fergusonite (*De lafontaine*), **20**, 68; (*M^{re} Aston*), **20**, 428. — Product. artific. du cinabre, **20**, 117; — de la pyrargyrite, de la miargyrite et de la proustite, **20**, 118. — Lorandite, **20**, 120. — Minéraux de la vallée de Scâlve (*Vigo*), **20**, 837. — Quelques espèces minérales de la Sardaigne, **20**, 905.
- MOLYBDÈNE**. Réactif molybdique (*Meil-lère*), **19**, 45. — Dosage du molybdène par la méthode iodométrique (*Giochi*), **20**, 121.
- (CARRURE DE). Prép. Propr. Analyse (*Moissan*), **19**, 872.
- MONAZITE**. Composition des sables monazités de la Caroline du Nord (*Boudouard*), **19**, 10. — Terres yttriques contenues dans les sables monazités (*Schützenberger et Boudouard*), **19**, 227, 236; (*Urbain*), **19**, 371, 377; (*Boudouard*), **19**, 546, 603. — Nature du didyme qui accompagne l'yttria provenant des sables monazités (*Urbain*), **19**, 381, 482.
- MORIN**. Purificat. Réactions, schéma de constitution, dérivé tétrabromé (*Herzig*), **20**, 781. — Dérivé disazobenzénique (*Perkin*), **20**, 871.

— (TÉTRABROMO-). Prépar. Propr. Ether éthylique, sa réduction par III et son dérivé tétracétylé, **20**, 784.

MORPHÉNOL. Format. Propr. Dérivé acétylé (*Vongerichten*), **20**, 107. — Préparat. de l'éther méthylque, **20**, 357.

— (ACÉTYL-). Préparat. Oxydation par CrO_3 acétique et obtention d'une phénanthrènequinone, **20**, 357.

— (BROMOMÉTHYL-). Prépar. Propr. Oxydat. par CrO_3 acétique, **20**, 106. — Action de IH en prés. d'acide acétique, **20**, 107.

MORPHINE. Bromuration de la morphine (*Causse*), **19**, 707. — Produits de décomposition non azotés de la morphine (*Vongerichten*), **20**, 106, 357. — Bases ammoniées du groupe de la morphine, **20**, 176. — Détermination quantitative de la morphine dans l'opium, **20**, 639. — Ether-oxyde de la morphine et de la quinoléine, **20**, 781.

— (BROMACÉTYL-). Iodométhylate, méthylhydrate, **20**, 177.

— (BROMO-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, iodométhylate, hydrate, **20**, 176.

— (BROMODIACÉTYL-). Prépar. Propr. **20**, 176. — Iodométhylate, **20**, 177.

— (TÉTRABROMO-). Prépar. Propr. **19**, 708. — Sulfate, oxalate, combinaison barytique, **19**, 709. — Préparation et propriétés du bromhydrate de tétrabromomorphine α et β , **19**, 707, 708.

— (TRIBROMO-). Prépar. Propr. du bromhydrate, **19**, 709.

MORPHOL. Préparat. de son éther monométhylque (*Vongerichten*), **20**, 357.

— (ACÉTYLMÉTHYL-). Transformation par l'oxydation au moyen de l'acide chromique en une quinone possédant toutes les propriétés de la phénanthrènequinone, **20**, 357.

MORPHOLINE. Dérivés divers, **20**, 605.

MORPHOLQUINONE (ACÉTYLMÉTHYL-). Prépar. Propr. Reactions diverses, **20**, 357.

MUCINE. Mucine vraie produite par un bacille fluorescent pathogène (*Lepierre*), **19**, 416. — Mucine nouvelle extraite d'un kyste ovarien (*Lepierre*), **19**, 722.

MUSC ARTIFICIEL. Préparation des méthylecétone du butyltoluène et du butylxylène et de leurs dérivés dinitrés qui sont donc d'une forte odeur de musc (*Baur-Thurgau*), **20**, 704, 705. — Oxydation de la cétone et du musc cétonique dérivés du butylxylène, **20**, 705.

N

NAPHTALÈNE. Oxydation au moyen de MnO^4K (*Prochazka*), **20**, 249; (*Tscherniac*), **20**, 236.

— (5.8-DICHLORO-2-AMINO-). Prépar. Diazotation, **20**, 470.

— (2.4-DICHLORO-1.3-DIOXY-) [ou 2.4-dichloronaphtorésorcine]. Format. Propr. Dérivés diacétylé et diazoïque, **20**, 546.

— (1.3-DIOXY-) [ou naphtorésorcine]. Format. **20**, 222. — Action du chlore en présence d'acide acétique, **20**, 545.

— (ETHÉNYLTRIAMINO-). Prépar. Dérivé acétylé et ses sels, **20**, 539.

— (2.4-TÉTRACHLORO-1.3-DICÉTOTÉTRAHYDRO-). Modes de prépar. Propr., **20**, 545. — Hydrate, méthylate et sa constitution, **20**, 546. — Action de CO^2Na^2 , du chlorure de chaux, **20**, 547.

— (1.4.6-TRIBROMO-). Format. Propr., **20**, 471.

— (2.5.8-TRICHLORO-). Prépar. Propr., **20**, 470.

NAPHTALÈNE-2-CARBONIQUE (Acide 1.3-Dioxy-). Prépar. Propr. Sels, éther éthylique, **20**, 222.

NAPHTALÈNE-2.3-DICARBONIQUE (Acide PHÉNYL-1-). Prépar. Propr. de l'anhydride, sels de Na, Ba, Ca, Ag, éther méthylque, **20**, 341. — Action de l'aniline sur l'anhydride; réduction de ce dernier par l'amalgame de sodium, par le zinc et l'acide acétique et son oxydation par MnO^4K , **20**, 342.

NAPHTALÈNE-3.6-DISULFONIQUE (Acide 1.8-Dioxy-) [ou improprement acide chromatropique]. Matières colorantes o-oxyazoïques qui en dérivent, **20**, 886.

NAPHT. Voy. PÉTROLES.

NAPHTÈNES [ou polyméthylènes]. Formation des naphènes (*Lehmann*), **20**, 112. — Leur extraction et préparation de leurs dérivés halogènes, nitrés, laminés, etc. (*Markownikow*), **20**, 852.

β -NAPHTÉNYLAMIDINE. Propr. Reactions, azotate, chloroplatinate, etc., **20**, 165.

β -NAPHTÉNYLHYDRAZINE. Prépar. Propr. Picrate, action du méthanol, de la benzaldehyde, de l'anhydride acétique seul ou en présence d'azotate de sodium, **20**, 150.

— (BENZÉNYL-). Prépar. Propr., **20**, 150.

— (BENZYLIDÈNE-). Prépar. Propriété, **20**, 150.

- (CINNAMYLÈNE). Propr. Picrate, **20**, 150.
- (DIMÉTHYLÈNE). Prépr. Propr., **20**, 150.
- (*p*-TOLÉNYL-). Propr., Conversion en *p*-tolyl-naphtyltriazol, **20**, 150.
- β**-NAPHTINDOL. Mode de préparation, **20**, 403.
- NAPHTINDOPHÉNAZINE. Mode de préparation, **20**, 403.
- β**-NAPHTISATINE. Prépr. Propr. Dérivés divers, **20**, 403.
- 1.2**-NAPHTOCARBAZOL. Prépar. Propr., **20**, 819.
- (**2**-MÉTHYL-). Prépr. Propr., **20**, 819.
- β**-NAPHTODIOXINDOL. Prépar. Propr., **20**, 404.
- α**-NAPHTOFLAVONE. Synthèse. Propriétés, **20**, 521.
- (**3'**-**4'**-DIOXY-). Prépr. Propr. de l'éther méthylénique, **20**, 521.
- NAPHTOFLUORONE (FORMALDÉHYDOXY-). Format. Propr., **20**, 291.
- α**-NAPHTOFURFURANE. Propr. Picrate, **20**, 83.
- β**-NAPHTOFURFURANE. Prépar. Propr. Picrate, **20**, 83.
- β**-NAPHTOFURFURANECARBONIQUE (Acide). Propr. Constitution, **20**, 83.
- β**-NAPHTOGLAUCONIQUE (Acide). Prépr. Propr., **20**, 526.
- (Acide DIHYDRO-). Prépar. Propr., Conversion en dihydro-**β**-naphtoquinaldine, **20**, 526.
- β**-NAPHTOHYDROQUINONE (4.6-DIBROMO-). Prépr. Propr., **20**, 471.
- α**-NAPHTOL. Chaleur de combustion et de formation, **19**, 513. — Action de SeCl_4 sur les éthers-oxydes de l'**α**-naphtol, **20**, 224.
- (**2**-ACÉTYL-). Condensat. avec la benzaldéhyde, avec le pipéronal, **20**, 521.
- (**2**-BENZYLIDÉNAÇÉTYL-). Prépr. Dérivé acétylé et son dibromure, **20**, 521.
- (BROMACÉTYL-). Prépar. Propr. des éthers méthylrique et éthylique, **20**, 291.
- (DICHLORACÉTYL-). Prépr. Propr. des éthers méthylrique et éthylique, **20**, 290.
- (*p*-NITROSO-). Action du peroxyde d'azote, **20**, 863.
- (**2**-PIPÉRONALACÉTYL-). Prépr. Propr. Dérivé acétylé et son dibromure, **20**, 521.
- β**-NAPHTOL. Prépr. Propr. de quelques éthers-oxydes du **β**-naphtol, **19**, 367, 573. — Chaleurs de combustion et de formation, **19**, 513. — Action de quelques sels de cuivre sur le **β**-naphtol, **19**, 610. — Action de SeCl_4 sur les éthers-oxydes du **β**-naphtol, **20**, 224.
- (**2.5**-DICHLOROBNZYLIDÈNE - DI -). Prépr. Propr., **20**, 339.
- (DIMÉTHYL-). Prépar. Propr., **20**, 812. — Dérivé benzoylé et éther trinitrophénylique, **20**, 813.
- (**1.6**-DINITRO-). Prépar. Constitution, **20**, 937.
- (ÉTHYL-). Prépr. Propr., **19**, 367, 573.
- ISOAMYL-). Prépr. Propr., **19**, 367, 575.
- (ISOBUTYL-). Prépr. Propr., **19**, 367, 574.
- (ISOPROPYL-). Prépar. Propr., **19**, 367, 574.
- (PROPYL-). Prépr. Propr., **19**, 367, 573.
- (SÉLÉNO-). Prépr. Propr., **20**, 224.
- NAPHTOMORPHOLINE (MÉTHYL-). Prépr. Propr. Chlorhydrate, dérivés benzoylé et acétylé, nitrosamine, **20**, 606.
- NAPHTONITRILE. Combinaisons des isomères **α** et **β** avec le chlorure cuivreux, **19**, 787.
- NAPHTOPHÉNAZINE (8-ACÉTAMINO-). Prépr. Propr., **20**, 936.
- (**5**-AMINO-). Prépr. Dérivé acétylé, saponificat. par SO_4H^+ , **20**, 936.
- (**5**-OXY-). Prépr. Propr., **20**, 936.
- α**-NAPHTOQUINOLÉINE. Prépr. Propr. Chlorhydrate, sulfate acide, azotate, chloroplatinate, iodométhylate, etc., dérivé *m*-sulfoné, structure de l'**α**-naphtoquinoléine, **20**, 481.
- (NITRO-). Propr. de deux isomères, **20**, 481.
- (*m*-OXY-). Format. Propr., **20**, 481.
- β**-NAPHTOQUINOLÉINE. Purificat. Propr. Iodométhylate, chlorométhylate, brométhylate, chlorobenzylate, etc., **20**, 480. — Structure, **20**, 481.
- (**β**-AMINO-). Prépr. Propr. Iodométhylate, diazotation, **20**, 481.
- (**β**-BROMO-). Prépr. Propr. Iodométhylate, chlorométhylate, **20**, 480.
- (**β**-NITRO-). Prépr. Propr. Iodométhylate, chlorométhylate, **20**, 480.
- α**-NAPHTOQUINOLÉINE - *m*-SULFONIQUE (Acide). Prépr. Propr. Sels, éther méthylrique, chlorure, amide, **20**, 481.
- α**-NAPHTOQUINOLONE (MÉTHYL-). Prépr. Propr. Chloroplatinate, **20**, 481.
- β**-NAPHTOQUINOLONE (MÉTHYL-). Prépr. Propr., **20**, 480.
- α**-NAPHTOQUINONE. Chal. de combustion et de formation, **19**, 512.
- (**2**-OXY-**β**-ACÉTAMINO-). Préparation, **20**, 935.
- β**-NAPHTOQUINONE. Chal. de combustion et de formation, **19**, 512.
- (**β**-ACÉTAMINO-). Préparat. Dérivés chloré, amine, méthylaminé, **20**, 935. — Condensat. avec l'*o*-phénylènediamine, **20**, 936.

- (6-ACÉTAMINO-). Préparat. en partant du dinitro- β -naphтол, action de l'*o*-phénylènediamine en prés. de SO^4H^+ , **20**, 936.
- (4-ANILINO-3-ACÉTAMINO-). Format. Propr., **20**, 936.
- (4-ANILINO-6-ACÉTAMINO-). Prépar., **20**, 936.
- (4,6-DIBROMO-). Prépar. Propr. Réduction, **20**, 471.
- NAPHTOQUINONOXIMES. Chal. de combustion et de formation de divers isomères, **19**, 516, 517.
- (6-ACÉTAMINO-3-). Prép., **20**, 936.
- (6-AMINO-3-). Modifications rouge et jaune, **20**, 936.
- NAPHTOXINDOL (ISONITROSO-). Préparation, **20**, 403.
- NAPHTOYLHYDRAZIDE. Format. Propr., **20**, 150.
- (NAPHTYLIDÈNE-). Prép. Propr., **20**, 451.
- α -NAPHTYLALLYLSULFONE. Action de KHS sur le bromure d' α -naphtylallylsulfone, **20**, 467.
- β -NAPHTYLALLYLSULFONE. Action du thioamylate de sodium sur le bromure de β -naphtylallylsulfone, **20**, 466.
- α -NAPHTYLAMINE. Action sur l'acide bromotoluène-azosalicylique, **20**, 773.
- (2,5-DICHLOROBENZYLIDÈNE-). Prép. Propr., **20**, 339.
- β -NAPHTYLAMINE. Dérivés chlorés et bromés, **20**, 470. — Action du méthanal dans des conditions variées (Morgan), **20**, 855.
- (BENZYLIDÈNE-). Condensat. avec l'éther acétophénonoxalique, **20**, 653; — avec l'éther acétylacétique, **20**, 656.
- (TRIBROMO-). Prép. Oxydation, diazotation, **20**, 471.
- (TRICHLORO-). Prépar. Propr., **20**, 471.
- β -NAPHTYLE. BENZOATE DE [ou benzonaphtol]. Transformat. par le chlore en 2,5-dichlorobenzoate de dichloro- β -naphtyle, **20**, 555.
- SALICYLATE DEL. Transformat. par le chlore en 3,5-dichlorosalicylate de 1-chloro- β -naphtyle [ou trichlorobétol], **20**, 555.
- β -NAPHTYLMETHYLIQUE Ether [ou néroline]. Action du bromure d'isobutyle en prés. de AlCl_3 , **19**, 1007.
- α -NAPHTYLTHIOSULFONIQUE (Acide). Préparat. du sel de K, **20**, 468.
- NÉCROLOGIE. Allocution résumant les travaux de A. Joly, par Ch. Tanret, **19**, 1. — Notice sur la vie et les travaux de Paul Schützenberger, par Ch. Friedel, **19**, I-XLIII. — Notice sur la vie et les travaux de Aimé Girard, par L. Lindet, **19**, I-XXVI. — Notice sur la vie et les travaux de Gustave Rousseau, par Ph. de Clermont, **19**, I-VII.
- NÉODYME. Recherches sur le néodyme (Boudouard), **19**, 332. — Spectre et nature du néodyme (Demarcay), **19**, 934. — Poids atomique (Jones), **20**, 585.
- NÉON. Nouvel élément contenu dans l'air atmosphérique, **19**, 934.
- NÉPHRINE. Composit. Propr., **20**, 467.
- NÉPHROMINE. Composit. Propr., **20**, 110, 957.
- NICKEL. Microstructure des alliages de nickel et de fer, **19**, 823.
- NICOTINE. Son action physiologique comparée à celle de la pipéridine et de la conicine, **20**, 286.
- NICOTYRINE. Constitution, hydrogénation partielle, **20**, 882.
- (DIHYDRO-). Prépar. Propr. Constitution, **20**, 883.
- (IODO-). Prépar. Propr. Réduction par $\text{Zn} + \text{HCl}$, **20**, 883.
- NITRAMIDE. Action du diazométhane, **20**, 669.
- NITRAMINES. Etude des soi-disant nitramines et de leurs éthers (Hantzsch), **20**, 599. — Action du diazométhane sur quelques nitramines (Heinke), **20**, 669.
- NITRATION. Nitration de l'*o*-iodotoluène, **19**, 141; — du *p*-iodotoluène, **19**, 142; — du benzoate de méthyle, **19**, 414. — Nitration au maximum de la cellulose et de ses dérivés hydro- et oxy- (Vignon), **19**, 857. — Nitration de l'anthragallol, **20**, 26; — des xylènes, **20**, 249; — des hydrates de carbone, **20**, 390. — Nitration directe des carbures paraffiniques (Worstell), **20**, 455. — Nitration du quinaldine- β -carbonate d'éthyle, **20**, 478.
- NITRÉS (Composés). Composés nitrés aliphatiques (Henry), **19**, 155, 411. — Recherches sur les alcools nitrés (Shaw), **19**, 314; (Pauwels), **19**, 412, 862. — Détermination du nombre des groupements AzO^2 dans les composés nitrés, **20**, 193. — Produits de décomposition explosive des corps nitrés mélangés à des oxydants (Gottig), **20**, 612. — Action du diazométhane sur les dérivés nitrés aromatiques (Heinke), **20**, 639.
- NITRIFICATION. Sur la nitrification des sols, **19**, 944.
- NITRILES. Combinaisons du chlore cuivreux avec les nitriles (Haber), **19**, 675, 785. — Procédés d'extraction des nitriles, **19**, 788. — Nouveau mode de formation des nitriles d'acides α -cétoniques (Chausen), **20**, 755.

NITROHYDROXYLAMIQUE (Acide). Son identité avec la nitrohydroxylamine, sa fonction acide et sa constitut. probable, **20**, 245.

NITROSATION. Nitrosation de la diéthylphloroglucine, **20**, 27; — des mono-éthers de la pyrocatechine, **20**, 30; — du diméthyl-2,5-nitro-2-hexane, **20**, 434.

NITROSÉS (Composés). Dérivés nitrosés aliphatiques (*Piloty et Ruff*), **20**, 313, 434. — Action des bases aromatiques nitrosées sur le diazométhane, **20**, 351. — Dérivés nitrosés aliphatiques (*Piloty*), **20**, 441, 805.

NITROSYLE (CHLORURE DE). Action sur les amines de la série grasse, **20**, 915; — sur les diamines diprimaires, **20**, 916.

NOMENCLATURE. Le composé hypothétique $AzH^2.AzH.AzH^2$ a reçu le nom de *prozane* (Thiele et Osborne), **20**, 219. — Structure du noyau cyclique appelé *coumarazine* (Cebrian), **20**, 764. — Les noyaux cycliques

$CH^2 \begin{smallmatrix} \diagup O-CH^2-O \\ \diagdown O-CH^2-O \end{smallmatrix} CH^2$ et $CH^2 \begin{smallmatrix} \diagup O-CH^2 \\ \diagdown O-CH^2 \end{smallmatrix} O$ sont désignés respectivement sous les noms de *tétroxane* et de *trioxine* (Pinner), **20**, 909, 910.

NONOMÉTHYLÈNEDIAMINE [ou *diamino-1,9-nomane*]. Prép. Propr., Chlorhydrate, chloroplatinate, dérivé benzoylé, **20**, 142.

— (DIBENZÈNESULFONE-). Prép. Propr. Dérivé dinitré, action de la phénylthiocarbonimide, **20**, 142; — du cyanate de potassium, **20**, 143.

NORCAPÉRIATIQUE (Acide). Format. Propr., **20**, 956.

NORGAIACORÉSINIQUE (Acide). Préparat. Propr. Composit. Dérivé tétracétylé, **20**, 781.

NORPERIATINE. Comp. Propr., **20**, 955.

NORRANGIFORMIQUE (Acide). Format. Propr. Constitution, **20**, 953.

NOYAUX. Sur l'existence de noyaux condensés avec liai-on en para (*Feist*), **20**, 66. — Sur l'existence de dérivés cycliques possédant une liaison en position para (*Ladenburg et Herz*), **20**, 220. — Noyau cyclique appelé *coumarazine* (*Cebrian*), **20**, 764. — Noyaux cycliques appelés *tétroxane* et *trioxine* (*Pinner*), **20**, 909, 910.

O

OCCCLUSION. Sur les gaz occlus dans les roches cristallines (*Tilden*), **20**, 66. — Occlusion de l'hydrogène et de l'oxygène par le palladium (*Mond*,

Ramsay et Shields), **20**, 427. — Occlusion de l'hydrogène par le palladium aux températures élevées et sous de fortes pressions (*Dewar*), **20**, 428.

OCTANE. Produits de pyrogénéation, **20**, 196. — Combinaisons n-octyliques, **20**, 545.

— (DINITRO-). Prépar. Propr. Réduction, **20**, 456.

— (NITRO-). Prép. Propr., **20**, 456.

OCTASPARTIQUE (Acide). Prép. Propr. Sels de K, Cu, octaspartide et octaspartophénylhydrazide, **20**, 10, 435.

OENANTHYLIDÈNE (CHLORURE D'). Action de la potasse alcoolique, **20**, 123.

OLÉFINES. Formation des oléfines (*Engler et Lehmann*), **20**, 112. — Nouveau procédé pour obtenir les oléfines (*Wolkof et Menschoutkine*), **20**, 646.

OLÉIQUE (Acide). Constitution de l'acide et de ses dérivés, **20**, 848.

OPIANIQUE (Acide BROMO-). Prépar. Propr. de l'amide et sa réaction avec l'hydroxylamine, **20**, 768.

— (Acide NITRO-). Chlorure, amide, réaction de l'hydroxylamine sur l'amide, **20**, 768.

OPIAZONE (BROMO-). Prép. Propr. Dérivé acétylé, **20**, 768.

OR. Structure cristalline des pépites et des lingots d'or, **20**, 246.

— (CHLORURES D'). Décomposit. du chlorure aurique en solutions étendues, **20**, 425.

ORGÈNE. Condensat. avec l'hydrate de chloral en prés. du bisulfate de potassium, **20**, 813.

— (AMINO-). Prép. Constitution, dérivé triacétylé, **20**, 939. — Transformation du dérivé tribenzoylé en p-oxy-μ-phényltoluoxyzol et du dérivé triacétylé en p-oxy-μ-méthyltoluoxyzol, **20**, 940. — Dérivé formylé, **20**, 941.

ORGANISME ANIMAL. Décomposition partielle du chloroforme dans l'organisme, **19**, 363. — Nouveaux documents relatifs au rachitisme, **19**, 863. — Action du formol sur le corps thyroïde : conservation des glandes fraîches (*Lépineois*), **19**, 982. — Sur la transformation dans l'organisme de la graisse en glycogène (*Bouchard*), **19**, 1035; observations sur cette transformation supposée de la graisse en glycogène (*Berthelot*), **19**, 1036. — Élimination des chlorures chez les rachitiques, **19**, 1037. — Oxydabilité de l'acide oxalique dans l'organisme des mammifères, **20**, 272. — Assimilation du fer par l'organisme, **20**, 621. — L'acétone en tant que

- produit des échanges nutritifs, **20**, 623. — Acides dont la présence caractérise l'alcaptonurie, **20**, 635. — Sort de l'acide cynurénique dans l'organisme, **20**, 627. — Étude du liquide cérébrospinal, **20**, 629. — Substance analogue à la pyrocatechine contenue dans les capsules surrénales, **20**, 631. — Sur la chimie des spermatozoïdes, **20**, 633. — Les matières minérales des organes du corps humain, **20**, 634. — Relations qui existent entre la rapidité de croissance du nouveau-né des mammifères et la composition du lait, **20**, 684. — Sort des graisses iodées et des iodures alcalins dans l'organisme, **20**, 797. — La chimie de l'iode dans le corps thyroïde (*Tambach*), **20**, 798. — Substance dite gomme animale, **20**, 799. — Sur la physiologie de la nutrition du nourrisson, **20**, 800. — Fer dans le méconium, **20**, 800.
- ORGANOMÉTALLIQUES** (Combinaisons). Préparation de plusieurs séries de combinaisons organométalliques (*Michaëlis*), **20**, 223. — Dérivés organiques du sélénium, **20**, 223; — du tellure, **20**, 224. — Dérivés anti-moniés de l'anisol et du phénétol, **20**, 225. — Combinaisons aromatiques renfermant du bismuth (*Gillmeister*), **20**, 227. — Action des iodochlorures sur les combinaisons organométalliques du mercure (*Willgerodt*), **20**, 548.
- OROSÉLONE**. Prépar. Propr. Compos. Dérivé monacétylé, éther méthylique, **20**, 787.
- ORSELLIQUE** (Acide). Propr. Ether méthylique, **20**, 952.
- ORTHOGLYOXAL** (1.2-PHÉNYLÈNEDIÉTHYL-). Prépar. Propr. Dérivé nitré, transformation en trioxydihydrocoumarone, **20**, 516.
- ORTHOPHOSPHORIQUE** (Acide). Voy. PHOSPHORIQUE (Acide).
- ORTHOSILICIQUE** (Acide). Prépar. **20**, 423.
- OS**. Origine des traces d'acide sulfurique contenues dans la cendre d'os (*Moerner*), **20**, 609. — Richesse des os d'oiseaux en matières minérales (*Düring*), **20**, 610.
- OSOTRIAZOL** (BROMODIMÉTHYLPHÉNYL-). Prépar. Propr., **20**, 728. — (DIACÉTYLPHÉNYL-). Prépar. Propr. Dérivé nitré, **20**, 728. — DIMÉTHYLAMINOPHÉNYL-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, dérivé acétylé, **20**, 728.
- OUABAÏNE**. Recherches sur l'ouabaïne et ses hydrates (*Arnaud*), **19**, 201. — Produits de dédoublement de l'ouabaïne par hydrolyse (*Arnaud*), **19**, 734. — Action des alcalis l'ouabaïne, **19**, 831. — Heptacéte cristallisée dérivée de l'ouabaïne, **19**, 939. — Dérivés nitrés l'ouabaïne (*Arnaud*), **19**, 992.
- OUABAÏQUE** (Acide). Prépar. Propr. (*Arnaud*), **19**, 831. — Sels de Sr, Ba, **19**, 832.
- OVALEBUMINIQUE** (Acide). Formation réactions de ce produit de dédoublement de l'albumine (*Albani*), **19**, 1035.
- OVIMUCOÏDE**. Prépar. Propr. Compos. de ce corps glucoprotéique, dédoublement par HCl, **20**, 528.
- OXALIQUE** (Acide). Oxydabilité l'acide oxalique dans l'organisme des mammifères, **20**, 272. — Tension superficielle des solutions aqueuses d'acide oxalique, **20**, 4. — (Acide ACÉTYLCAMPHORYL-). Prépar. Action du brome, **20**, 5. — (Acide CAMPHORYL-). Action l'anhydride acétique, du brome, 572. — Distillation avec la bar, action du chlorure de benzoyle, acides chlorhydrique ou sulfurique dilués, éthers éthylique, méthyle et isoamylique, **20**, 573. — (Acide ISONITROSOTROPINONI). Prépar. Propr., **20**, 238.
- OXANIQUE** (Acide *m*-NITRO-*p*-TOLYL-). Prépar. Propr., **20**, 511.
- OXANILIDE**. Ebullition avec l'anhydride acétique, **20**, 292, 386. — (BROMOVINYLDÈNE-). Prépar. Pro Action de la potasse alcoolique **20**, 293. — (VINYLDÈNE-). Prépar. Propr., 292, 386.
- OXANTHRANOL** (PHÉNYL-). Condens du chlorure de phényloxanthra avec le phénétol, l'anisol, la diéthylaniline et la diéthylaniline près de AlCl₃, **19**, 438. — (TOLYLMÉTHYL-). Prépar. Propr. Dérivé acétylé, **20**, 346.
- β-OXAZOL** (TÉTRAHYDRO-). Dicéto du tétrahydro-β-oxazol dérivées phényluréthanes de quelques oxides, **19**, 779.
- OXAZOLINE** (μ-Méthyl-). Prépar. Pro Picrate, chloroplatinate, chlorate, **20**, 12.
- OXIMES**. Oximes isomériques dérivés de la diéthylphloroglucine, **20**. — Éthers et dérivés de la camproxime, **20**, 45. — Oximes stéréoisomériques de la méthyl-1-isopropyl-3-cyclohexénone-5, **20**, 52. Oximes de l'hexahydrobenzophénone et de l'hexahydropropionophénone, 253. — Méstyloximes stéréoisomériques, **20**, 659. — Transposition molécul. de l'oxime β de l'oxyde

mésityle, **20**, 826. — Oxime du diéthylacétylacétate d'éthyle, **20**, 848.
Oxindol (Dibrométhyl-). Prépar. Propr. Réduction par $Zn + HCl$, **20**, 232.
 — (Dibromopropyl-). Prépar. Propr., **20**, 232.
 — (Dichloréthyl-). Prépar. Propr., **20**, 232.
 — (Dichloropropyl-). Prépar. Propr., **20**, 232.
 — (Propyl-). Prépar. Propr. Dérivé bromé, **20**, 233.
Oxyacides [ou acides-alcools]. Transposition molécul. des α -oxyacides en acides γ - ou α -cétoniques (Fittig), **20**, 207.
Oxycarbofenonone. Prépar. Propr. Oxime, action de AzH_3 , conversion en acide β -fénonecarbonique, constitution (Wallach), **20**, 677.
Oxydants (Agents). Action des agents oxydants sur quelques corps azotés, **19**, 480.
Oxydation. Oxydation des amines par les ferments du sol, **19**, 202. — Oxydat. de quelques composés amidés et thioamides, **19**, 366. — Formule d'oxydation des sels de cobalt en liqueur alcaline, **19**, 1030. — Rôle des peroxydes dans les oxydations lentes (Bach), **20**, 244. — Sur l'oxydation de l'aniline, **20**, 719.
Oxydes. Action de la lumière sur les divers oxydes métalliques, **19**, 1021.
Oxygène. Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau, **19**, 149. — Infl. chimique de la lumière dans l'action de l'oxygène sur le sulfure de carbone, **19**, 543. — Absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potassium (Berthelot), **19**, 543. — Nouvelles recherches sur les réactions développées entre le pyrogallol et l'oxygène en prés. des alcalis (Berthelot), **19**, 828. — Emploi des sels chromeux pour l'absorption de l'oxygène (Berthelot), **19**, 1028. — Dégage ment d'oxygène dans diverses réactions, **20**, 67. — Densité de l'oxygène (Baileigh), **20**, 418. — Pouvoir réfringent de l'oxygène, **20**, 418. — Compressibilité anormale de l'oxygène aux basses pressions, **20**, 420. — Réfraction de l'oxygène (Ramsay et Travers), **20**, 577.
Ozone. Point d'ébullition de l'ozone liquide (Troost), **19**, 535.

P

PALLADIUM. Occlusion de l'hydrogène et de l'oxygène par le palladium ;

composition du noir de palladium (Mond, Ramsay et Shields), **20**, 427. — Absorption de l'hydrogène par le palladium aux températures élevées et sous de fortes pressions (Dewar), **20**, 428.
 — (CHLORURES DE). Corps résultant de l'action de l'oxyde de carbone sur le chlorure palladeux (Finck), **19**, 315. — Emploi du chlorure de palladium pour la recherche dans l'air de très petites quantités d'oxyde de carbone (Potsin et Drouin), **19**, 416.
PAPAÏNE. Protéolyse par l'action de la papaïne et action physiologique des produits formés, **20**, 412.
PAPAVERINE. Alcoylates, **20**, 486.
 — (BROMÉTHYLATE DE). Transformat. par un excès d'alcali en une base éthylidénique que l'eau convertit en hydrate d'éthylpapavérinium, **20**, 486.
 — (BROMOPROPYLATE DE). Transform. par la soude en une base propylidénique que l'eau convertit en hydrate de propylpapavérinium, **20**, 487.
 — (CHLOROBENZYLATE DE). Préparat. Transformat. par la potasse en une base benzylidénique que l'éther convertit en hydrate de benzylpapavérinium, **20**, 487.
 — (CHLOROPROPYLATE DE). Prépar. Prop. **20**, 487.
 — (TÉTRAHYDRO-). Dédoublément par l'acide δ -bromosulfocamphorique, **20**, 888. — Propri. du tartrate neutre et de la nitrosamine, conversion par $HI + P$ en tétrahydropapavérine, **20**, 889.
PAPAVÉRINIUM (BENZYL-). Prépar. Propr. de l'hydrate et sa transformat. en une base benzylidénique, **20**, 487.
 — (ETHYL-). Prépar. Propr. de l'hydrate et sa transformat. en une base éthylidénique, **20**, 486. — Alcoolate, **20**, 487.
 — (PROPYL-). Préparat. Propr. de l'hydrate et de l'alcoolate, **20**, 487. — Sulfate, **20**, 488.
PAPAVÉROLINE. Préparat. Propr. des alcoylates : chlorobenzylate, chlorométhylate, chloréthylate, bromopropylate, iodométhylate, **20**, 488.
 — (TÉTRAHYDRO-). Prépar. Iodhydrate, chlorhydrate, **20**, 881.
PARABANIQUE (Acide DIÉTHYL-). Prépar. Propr., **20**, 335.
 — (Acide DIIPHÉNYL-). Prépar. Propr., **20**, 336.
 — (Acide ETHYL-). Prépar. Propr., **20**, 335.
 — (Acide ETHYLLALLYL-). Prépar. Propr., **20**, 335.
 — (Acide ETYLPHÉNYL-). Prépar. Propr., **20**, 336.

— (Acide MÉTHYLALLYL-). Prépar. Propr., **20**, 335.

— (Acide MÉTHYLÉTHYL-). Préparat. Propr., **20**, 335.

— (Acide MÉTHYLPHÉNYL-). Prépar. Propr., **20**, 336.

PARAFFINES. Détermination du nombre des paraffines isomères de formule C_nH_{2n+2} (*Herrmann*), **20**, 66; observations critiques de Losanitsch, **20**, 195; réponse à Losanitsch, **20**, 385. — Les espèces isomériques dans les homologues de la série paraffinique (*Losanitsch*), **20**, 122. — Nitration directe des paraffines (*Worstell*), **20**, 455. — Nouveau procédé pour obtenir les paraffines (*Wolkof* et *Menschoutkine*), **20**, 646.

PARAXANTHINE. Voy. XANTHINE (1.7-DIMÉTHYL-).

PARTAGE. Partage du chlorure mercurique entre le toluène et l'eau (*Brown*), **20**, 383. — Cas d'équilibre entre un corps et deux dissolvants, **20**, 452.

PASITOSTÉRINE. Prépar. Propr. Acétate, **20**, 59.

PELLOLINE. Iodhydrate, structure, **20**, 781.

PENTAL. Voy. ETHÈNE (TRIMÉTHYL-).

PENTAMÉTHYLÈNE DICARBONIQUE-1.3 (Acide). Prépar. Propr. des isomères *cis* et *cis-trans*, anhydride, sels, etc., **20**, 913.

PENTAMÉTHYLÈNE TÉTRACARBONIQUE (Acide). Prépar. Propr. Ether tétraéthylque, **20**, 913.

PENTANAL-1 (AMINO-5) [ou δ -aminovaléraldéhyde]. Châl. de combust. et de formation, **19**, 616.

PENTANE (2-AMINO-) [ou α -pentylamine]. Prépar. Propr. Sels, hydrate (*Wolkof*), **20**, 657; (*Koursanof*), **20**, 658, 847.

— (3-AMINO-) [ou α' -pentylamine]. Prépar. Propr. Sels, hydrate (*Wolkof*), **20**, 657.

— (2.4-DIAMINO-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, dérivé dibenzoylé des deux isomères inactifs, **20**, 542.

PENTANEDIOL-1.3 (TRIMÉTHYL-2.2.4-) Formation de son glycol et de son éther mono-isobutyrique, **20**, 748.

PENTANOÏQUE (Acide β -DIBROMO- α -oxy-). Prépar. Propr., **20**, 211.

— (Acide δ -ÉTHOXY-). Prépar. Propr., **20**, 200.

— (Acide MÉTHYL-2-) [ou isobutylacétique]. Prépar., **20**, 299.

PENTANOL-2 (MÉTHYL-4-NITRO-3-). Prépar. Propr., **19**, 315.

— (NITRO-). Prépar. Propr., **19**, 413, 862.

PENTANONE-2-AL-5 [ou aldéhyde lévulique]. Prépar. Propr. Diméthylacétal et diéthylacétal, **20**, 285. — Oxydal.

par Ag^2O , combinaisons avec l'ammoniaque, avec la phénylhydrazine, dioxime, semicarbazone, dérivé bisulfite, **20**, 286.

PENTANONESULFONAL. Prépar. Propr., **20**, 393.

— (MÉTHYL-). Prépar. Propr., **20**, 393.

PENTÈNE-2 (ETHYL-3-). Prépar. Propr. Transformat. en triéthylcarbinol par oxydation permanganique (*Seytzeff*), **20**, 837.

PENTÈNE-3-AL-5 (PHÈNE-1-). Prépar. Propr. Phénylhydrazone, oxime, **20**, 928.

PENTÈNE-2-OÏQUE (Acide OXY-4-). Prépar. Propr. Sels de Ba, Zn, Ag, fixation de Br^+ , transformation en acide lévulique, **20**, 211.

PENTOSANES. Teneur de la tourbe en pentosanes, **20**, 303.

α -PENTYLAMINE. Voy. PENTANE 2-AMINO-).

PENTYLISONITRAMINE (NITRO-). Prépar. Sels de Na, Ba, **20**, 332.

PERBORATES. Préparation, **20**, 500.

PERBROMURES. Prépar. Propr. des perbromures de quelques amines secondaires et tertiaires, **20**, 281.

PERCHLORATES. Méthode de dosage du perchlorate dans les azotates de sodium et de potassium (*Blattner* et *Brasseur*), **19**, 539. — Recherche microchimique du perchlorate de sodium dans le nitrate du Chili (*van Beukeleveen*), **19**, 861. — Présence du perchlorate de sodium dans le salpêtre (*Pasqualini*), **20**, 429. — Poids moléculaire des perchlorates, **20**, 693.

PERCHROMIQUE (Acide). Sels de cet acide, **20**, 68. — Sels alcalins, **20**, 499.

PERHALOÏDES. Mode de format. de ces produits d'addition, **20**, 598.

PERIODATES. Poids moléculaire, **20**, 693.

PERIODURES. Prépar. Propr. des periodures de quelques amines secondaires et tertiaires, **20**, 281.

PERLATINE. Composit. Propr. Action de H_2 , **20**, 955.

PERMANGANATES. Poids moléculaire, **20**, 693.

PERMOLYBDIQUE (Acide). Sels de cet acide, **20**, 499.

PEROXYDES. Formation des peroxydes d'acides sous l'influence de l'oxygène actif (*Jorissen*), **19**, 555. — Rôle des peroxydes dans les oxydations lentes (*Bach*), **20**, 244. — Peroxydes de benzoylacétyle, de benzoylé, d'acétyle (*Nef*), **20**, 371, 372.

PERTITANATES. Prépar. des pertitanates alcalins, **20**, 501.

PERUNGNIQUE (Acide). Sels de cet acide, **20**, 499.

- PERURANIQUE** (Acide). Constitution de l'acide et de ses sels, **20**, 275.
- PÉTROLES**. Sur la formation du pétrole (*Engler*), **20**, 112. — Composés sulfurés contenus dans le naphte de Grosnyi, **20**, 144. — Sur la composition du pétrole de Californie (*Mabery*), **20**, 239. — Pétroles lampants italiens, **20**, 263. — Pyrogénéation des résidus de rectification des pétroles (*Engler*), **20**, 263. — Indices de réfraction des hydrocarbures du pétrole et de leurs dérivés chlorés (*Mabery et Hudson*), **20**, 366. — Quelques nouveaux constituants des pétroles du Caucase (*Markownikoff*), **20**, 367. — Recherches sur un résidu de la distillation du pétrole appelé masout ou mazout (*Krömer*), **20**, 491. — Présence du 2-3-diméthylbutane dans l'éther de pétrole de Bakou, **20**, 741. — Présence du méthyleyclopentane dans le pétrole du Caucase, **20**, 741.
- PEUCÉDANINE**. Extract. Propr. Compos. Transform. en orosélone, **20**, 787.
- PHÉNACÉTINE** (*o*-Bromo-). Action d'une lessive de potasse, constitution, **20**, 31.
- PHÉNANTHRÈNE**. Synthèse du phénanthrène et de ses dérivés hydrogénés en partant de l'acide α -naphtéique, **20**, 208. — (1,2-Dicétooctahydro-). Préparat. Propr. Conversion en phénanthrène, **20**, 809.
- PHÉNANTHRÈNEQUINONE**. Chaleurs de combustion et de formation, **19**, 514.
- PHÉNANTHRONE**. Réactions diverses où elle fonctionne, soit comme un phénol, soit comme une cétone, **20**, 21.
- PHÉNAZONIUM** (NITROPHÉNYLNAPHTYL-) Prépar. Sels, structure, **20**, 174. — (PHÉNYL-). Bichromate, **20**, 170. — Chlorhydrate, chloroplatinate, chloraurate, action des alcalis et des amines, **20**, 171. — (PHÉNYLISONAPHTYL-). Sel ferrique, **20**, 172. — Azotate, chloroplatinate, chloraurate, action de Azl³ et des amines, **20**, 173.
- p*-**PHÉNÉTIDINE**. Action de l'oxalate diéthylique, **20**, 399; — des éthers des acides β -cétoniques, **20**, 437. — (BENZOYLACÉTO-). Prépar. Propr., **20**, 437. — (*p*-MÉTHOXYPHÉNACYL-). Préparat. Propr. Dérivé nître, **20**, 200.
- PHÉNÉTOL** [ou phénate d'éthyle]. Condensat. avec le chlorure de phényloxanthranol, en présence de AlCl³, **19**, 434. — Action du tétrachlorure de tellure, **20**, 224. — Dérivés antimonisés, **20**, 225. — (BISBROMACÉTYL-) [ou bisbromométhylphénéthylidicétone]. Prépar. Propr., **20**, 294. — (BISCHLORACÉTYL-). Prépar. Propr., **20**, 290. — (*o*-ETHYL-). Prépar. Propr. Dérivés divers, **20**, 811. — (*o*-Iodo-). Préparat. du dichlorure et sa décomposition spontanée, **20**, 812. — (TRIBROMONITRO-). Prépar. Propr., **20**, 470.
- PHÉNOL** [ou benzénol]. Action du brome en prés. de AlBr³, **19**, 756. — Action de SeCl⁴ sur le phénol, **20**, 224. — Action de TeCl⁴, **20**, 225. — Solutions solides de benzène dans le phénol, **20**, 833. — (ACÉTYLNITROSO-). Prépar. Propr. Réduction, **20**, 397. — (*o*-AMINO-). Action sur l'aposafranine, **20**, 99. — *p*-AMINO-). Condensat. avec le pipéronal, la vanilline et l'aldéhyde protocatéchique, **20**, 345. — Action sur l'oxalate diéthylique, **20**, 399. — (BENZOYLNITROSO-). Prépar. Propr. Dibromure, réduction, **20**, 397. — (DIBROMO-2,6-NITRO-4-). Format. Propr. Sel de K, **19**, 759. — (DIBROMO-4,6-NITRO-2-). Format. Propr. Sel de K, **19**, 759. — (3,5-DIÉTHOXY-2-AMINO-). Chlorhydrate et dérivé triacétylé de deux isomères, **20**, 27, 28. — (3,5-DIÉTHOXYCARBONYL-2-AMINO-) Prépar. Propr., **20**, 28. — (*o*-ETHYLAMINO-). Prépar. Oxydat. par le mélange chromique, **20**, 519. — (ETHYLNITROSO-). Prépar. Propr. Dibromure, réduction par Zn, **20**, 396. — (*p*-ISOBUTYL-). Prépar. Bromuration en prés. de AlBr³, **19**, 757. — (MÉTHYLNITROSO-). Prépar. Propr. Dibromure, réduction par la poudre de zinc, **20**, 396. — (*o*-NITRO-). Action du brome en prés. de AlBr³, **19**, 759. — (*p*-NITRO-). Action du brome en prés. de AlBr³, **19**, 759. — (6-NITRO-1-AMINO-4-). Constitution du nitroaminophénol préparé par l'action de NO^+H^+ sur l'*o*-nitrodiazobenzénimide, **20**, 939. — (NITROSO-). Action du diazométhane, de l'iode de méthyle et de la potasse, **20**, 351. — Formation et dérivés du *p*-nitrosophénol, **20**, 396. — Action du peroxyde d'azote sur le nitrosophénol, **20**, 862. — (OXYACÉTAL-). Prépar. Propr., **19**, 761. — Redoublement par la chaleur, **19**, 762. — (TRINITRO-). Action de l'acétate sur le diazométhane, **20**, 670.

PHÉNOLS. Réaction particulière aux orthophénols, **19**, 201. — Synthèse directe d'éthers-oxydes de phénols, **19**, 402. — Action du brome sur quelques phénols en prés. de AlBr_3 , **19**, 757. — Transformation des amines en phénols, **20**, 88. — Action du sulfochlorure de phosphore sur les solutions étendues et alcalines des phénols, **20**, 593. — Action du chlorure de sulfuryle sur les phénols, **20**, 706; — sur les polyphénols, **20**, 707; — sur les éthers-oxydes des phénols, **20**, 708.

— (AMINO-). Action de l'éther oxalique sur les *p*-aminophénols, **20**, 864.

— (NITROSO-). Action du peroxyde d'azote, **20**, 862.

PHÉNOMORPHOLINE (1,2-DIMÉTHYL-). Prépar. Propr., **20**, 605. — Chlorhydrate, chloroplatinate, picrate, **20**, 606.

— (2-MÉTHYL-5-CHLORO-). Format. Propr. Réactions, synthèse, **20**, 606.

PHÉNOXAZINE-*o*-QUINONE (AZ-ÉTHYL-). Préparat. Propr. Dérivé diacétylé, dioxime, semicarbazone, action de la phénylhydrazine, transformation en Az-éthyltriphénazinoxazine, **20**, 519.

PHÉNYLACÉTIMIDO-ÉTHYLIQUE (Ether). Propr. Ether benzoïque, **20**, 283.

PHÉNYLACÉTIMIDO-MÉTHYLIQUE (Ether). Propr., **20**, 283.

PHÉNYLALLYLSULFONE. Action de K_2S et de KHS sur le bromure de phénylallylsulfone, **20**, 565.

PHÉNYLCARBONIMIDE. Action sur les acides γ -cetoniques, **19**, 389.

PHÉNYLE (ACÉTATE DE). Action du chlorure d'acétyle en prés. de AlCl_3 , **19**, 140.

— (*p*-ACÉTYLACÉTATE DE). Préparat. Propr., **19**, 140.

— (BROMOACÉTATE DE). Prépar. Propr., **20**, 291.

— (CARBONATE DE). Dérivés chlorés (*Barral*), **19**, 367. — Mode général de préparation des éthers carboniques phényles mixtes (*Cazeneuve* et *Morel*), **19**, 695, 768.

— (CARBONATE D'ALLYLE ET DE). Prépar. Propr., **19**, 771.

— (CARBONATE D'ÉTHYLE ET DE). Prépar. Propr., **19**, 769.

— (CARBONATE D'ISOAMYLE ET DE). Prépar. Propr., **19**, 770.

— (CARBONATE D'ISOBUTYLE ET DE). Prépar. Propr., **19**, 770.

— (CARBONATE D'ISOPROPYLE ET DE). Prépar. Propr., **19**, 770.

— (CARBONATE DE MÉTHYLE ET DE). Prépar. Propr., **19**, 768.

— (CARBONATE DE PROPYLE ET DE). Prépar. Propr., **19**, 768.

— (*o*-CHLOROBENZOATE DE). Prépar. Propr., **20**, 926.

— (5-CHLOROSALICYLATE DE) [ou monochlorosalol]. Prépar. Propr., **20**, 555.

— (DICHLORACÉTATE DE). Prépar. Propr., **20**, 290.

— (3,5-DICHLOROSALICYLATE DE) [ou 3,5-dichlorosalol]. Prépar. Propr., **20**, 555.

— (IODOCHLORURE DE). Transformat. spontanée en *p*-chloro-iodobenzène et HCl , **20**, 593.

— (SALICYLATE DE) [ou salol]. Action du chlore, **20**, 555.

o-PHÉNYLÉNEDIAMINE. Réaction avec l'Az-éthylphénoxazine-*o*-quinone, **20**, 519; — avec le phénoxydisulfure de phosphore, **20**, 544.

— (PHÉNYL-). Condensation avec la β -naphthoquinone, **20**, 172.

m-PHÉNYLÉNEDIAMINE (*m*-AMIDOPHÉNYLAZO-). Synthèse, propriétés, **20**, 295.

— (AMIDOTÉTRAMÉTHYL-). Prépar. Propr. Sels, dérivés acétylé et benzoylé, **20**, 256.

— (DI-*m*-AMIDOPHÉNYLAZO-). Propr. Synthèse, **20**, 296.

— (DINITROTÉTRAMÉTHYL-). Préparat. Propr., **20**, 257.

— (PHÉNYLÈNE-*m*-DISAZO-). Synthèse, propriétés; sa présence dans le brun Bismarck, **20**, 157.

p-PHÉNYLÉNEDIAMINE (THIONYL-). Action sur la β -phénylhydroxylamine, **20**, 561. — Formation des dérivés monothionylique et dithionylique, **20**, 870.

PHÉNYLGLYCOLÉNYLAMIDINE. Préparat. Propr. de l'azotate, **20**, 164.

PHÉNYLHYDRAZINE. Ses combinaisons avec les iodures métalliques (*Moitessier*), **19**, 38. — Action de l'ethanal sur la phénylhydrazine, **19**, 145. — Procédé de dosage (*Causse*), **19**, 148. — Réaction colorée nouvelle de la phénylhydrazine (*Simon*), **19**, 299. — Combinaisons avec les sels minéraux (*Moitessier*), **19**, 863. — Action du chloroforme sur la phénylhydrazine (*Brunner et Leins*), **20**, 215. — Phénylhydrazines substituées dissymétriques, **20**, 231. — Action du chloroforme et de la potasse alcoolique sur la phénylhydrazine (*Rubemann*), **20**, 233. — Action sur l'acide isovalérique, **20**, 217. — Sur la réaction de Simon pour la recherche de la phénylhydrazine (*Rizzini*), **20**, 875.

— (α -BENZYL-). Combinaisons avec divers aldéhydes, **20**, 101. — Action de l'urée, **20**, 101.

- (α -ÉTHYL-). Prép. Propr. Chlorhydrate et son action sur l'acide pyruvique, **20**, 231.
- (α -ISOAMYL-). Propr., **20**, 233.
- (α -ISOBUTYL-). Propr. Chlorhydrate, **20**, 233.
- (α -ISOPROPYL-). Propr. Action sur le 1-chloro-2.4.6-trinitrobenzène, sur le dinitrochlorobenzène, **20**, 233.
- (p -OXY-). Prép. Propr. du chlorhydrate, dérivé nitrosé, **20**, 876.
- (α -PROPYL-). Prép. Propr. Chlorhydrate, **20**, 232.
- PHÉNYLMÉTHYLCÉTONE (OCTYL-). Prép. Propr. Oxime, **20**, 545.
- PHÉNYLNAPHTHYLCÉTONE (TÉTRAOXY-). Prép. Propr., **20**, 82.
- PHÉNYLPHOSPHINEUX (Acide MÉTHYL-). Format., **20**, 614.
- PHÉNYLTHIOCARBONIMIDE [ou phényl-sénévol]. Action sur la nonométhylènediamine, **20**, 142.
- PHÉNYL-*p*-TOLYLCÉTONE. Réduction en *p*-benzyltoluène, **20**, 762.
- PHÉNYLURÉTHANES. Phényluréthanes des éthers et des nitriles de quelques oxyacides (*Lambling*), **19**, 771; dicétone dérivées de ces phényluréthanes, **19**, 779. — Phényluréthanes de quelques corps à fonction alcool tertiaire (*Lambling*), **19**, 776.
- DE L'ACIDE GLYCOLIQUE, de son éther et de son nitrile, **19**, 773. — Dicétone qui en dérive, **19**, 783.
- DE L'HYDRATE D'AMYLÈNE. Prép. Propr., **19**, 777.
- DE L'ACIDE LACTIQUE, de son éther et de son sel de Na, **19**, 773. — Dicétone qui en dérive, **19**, 780.
- DU β -OXYBUTYRATE D'ÉTHYLE. Prép. Propr., **19**, 774.
- DE L'ACIDE α -OXYBUTYRIQUE et de son éther, **19**, 778. — Dicétone qui en dérive, **19**, 784.
- DE L'ACIDE PHÉNYLGLYCOLIQUE, de son éther et de son nitrile, **19**, 776. — Dicétone qui en dérive, **19**, 784.
- DU TRICHLOROLACTATE D'ÉTHYLE. Prép. Propr., **19**, 774. — Dicétone qui en dérive, **19**, 781.
- DU TRICHLOROLACTONITRILE. Prép. Propr., **19**, 775. — Action de la soude, **19**, 782.
- DU TRIMÉTHYLCARBINOL. Prép. Propr. (*Lambling*), **19**, 777; (*Knövenagel* et *Schürenberg*), **20**, 52.
- PHILIPPICUM. Présence de ce métal dans la fergusonite, **20**, 68.
- PHLOBAPHÈNE. Extraction et propriétés du phlobaphène du raisin (*A. Girard* et *Lindet*), **19**, 583.
- PHLORÉTINE (Azo-*p*-TOLUÈNE-). Propr., **20**, 180.
- (DISAZOBENZÈNE-). Propr., **20**, 180.
- (DISAZO-*o*-TOLUÈNE-). Propr., **20**, 180.

- PHLOROGLUCIDE. Formation de ce pentaphénol et son dérivé pentacétylé (*Herzig*), **20**, 861.
- PHLOROGLUCINE. Dérivés azobenzéniques (*Perkin*), **20**, 152. — Ethers de la phloroglucine (*Pollak*), **20**, 756. — Nouvelle synthèse en partant du triaminobenzène (*Plasch*), **20**, 758. — Produits de condensat. (*Herzig*), **20**, 861.
- (BENZOYLDIMÉTHYL-). Prép. Propr. Dérivé benzoylé dans le noyau et son identité avec la benzoylhydrocotoïne, **20**, 756.
- (DIACÉTYL-). Prépar. Propr. Ether diacétique, réactions avec la phénylhydrazine et avec l'hydroxylamine (*Ginzberg*), **20**, 392.
- (DIÉTHYL-). Prép. Propr. Conversion par nitrosation en deux monoximes isomériques, **20**, 27; propriétés et dérivés de ces oximes, **20**, 28. — Ether acétique, **20**, 861.
- (DIMÉTHYL-). Prép. Propr. Action de CHI_3 en prés. de potasse, dérivé benzoylé (*Pollak*), **20**, 756.
- (2.4-DIMÉTHYL) [ou *m*-xyloglucine]. Préparat. Propr. Dérivé triacétylé, éthers dicarbonique et monométhyllique (*Weidel* et *Wenzel*), **20**, 760.
- (DISAZOBENZÈNE-AZO-*m*-NITROBENZÈNE). Prép. Propr., **20**, 152.
- (ÉTHYL-). Format. Propr., **20**, 27, 757. — Action de HCl alcoolique, formation d'un pseudo-éther par l'action de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ et de la potasse, **20**, 757. — Dérivés diacétylé et dibenzoylé, **20**, 757, 861.
- (MÉTHYL-). Synthèse par l'hydrolyse du triaminotoluène symétr. Propr. Réactions, dérivé triacétylé, éther tricarbonique, **20**, 759. — Ethers monométhyllique- α et diméthyllique (*Weidel*), **20**, 760.
- (*o*-TRIAZOANISOL-). Prépar. Propr., **20**, 152.
- (TRIAZOBENZÈNE-). Prépar. Propr., **20**, 152.
- (TRIMÉTHYL-) SYMÉTR. [ou mésitoglucine]. Nouveau mode de préparat. Propr. Dérivé triacétylé, éthers dicarbonique et monométhyllique, **20**, 762.
- PHORONE. Action de l'hydroxylamine, **20**, 201.
- PHOSGÉNITE. Production artific. de la phosgénite et de la phosgénite bromée, **19**, 34. — Production simultanée de la phosgénite, de la laurionite et de la cérosite, **19**, 34.
- PHOSPHATES. Décomposit. des phosphates normaux par le gaz HCl (*Colson*), **19**, 193. — Solubilité dans l'eau du phosphate tricalcique et de l'apatite (*Joffré*), **19**, 372. — Phosphate d'urane cristallisé (*Bourgeois*),

- 19, 733.** — Décomposit. des phosphates monobarytique et monocalcique par l'eau à 100° (*Viard*), **19, 749, 1026.**
- PHOSPHAZINE (TRIOPHÉNOXYPHÈNE).** Prépar. Propr., **20, 594.**
- PHOSPHINE (ANISYLDIPÉRIDINE).** Propr., **20, 615.**
- (CHLOROPHÉNYLDIPÉRIDINE). Propr. **20, 615.**
- (PHÉNYLDIPÉRIDINE). Propr. **20, 615.**
- (PHÉNYLDIPÉRIDINE). Préparat. Propr. Chlorure, oxyde, **20, 615.**
- Sulfure, iodométhylate, chlorométhylate, chlorobenzylate, etc. Produits d'addition avec le sulfure de carbone, **20, 614.**
- (PHÉNYLDITÉTRAHYDROQUINOLÉINE). Prépar. Propr. Iodométhylate, oxyde, **20, 614.**
- (SALOL-O-OXYCHLORO). Préparat. Propr. Action de l'eau sur sa solution benzénique, **20, 926.**
- (SALOL-O-TÉTRACHLORO). Prépar. Propr. Conversion par HO^2 en salol-O-oxychlorophosphine, **20, 926.**
- (TÉTRAHYDROQUINOLÉINE). Prépar. Propr. Dédoublément par les acides, oxyde, sulfure, iodométhylate, chlorométhylate, etc., **20, 613.**
- (p-TOLYLDIPÉRIDINE). Préparat. Propr. Iodométhylate, etc., **20, 614.**
- Oxyde, sulfure, combinais. sulfo-carbonique, **20, 615.**
- (p-TOLYLDITÉTRAHYDROQUINOLÉINE). Propr. Oxyde, **20, 615.**
- (Tri-p-CHLOROPHÉNOL). Propr. Iodométhylate, sélénure, **20, 616.**
- (Tri-m-CRÉSOL). Propr. Iodométhylate, **20, 616.**
- (Tri-p-CRÉSOL). Prépar. Propr., **20, 615.** — Iodométhylate et son dédoublément par les alcalis, **20, 616.**
- (TRIPHÉNOI). Prépar. Propr. de l'iodométhylate et du chlorobenzylate; leur dédoublément par la soude, **20, 615.**
- (TRIPSUDOCUMÉNOL). Propr., **20, 616.**
- PHOSPHINES.** Etude de quelques Az-phosphines (*Michaëlis*), **20, 613.** — Action des iodures alcooliques sur les O-phosphines ou soi-disant éthers phosphoreux], **20, 615.**
- PHOSPHOCHROMATES.** Phosphochromates de K, Am, Ba, Pb, Ag, Hg, **19, 259.**
- PHOSPHOGLYCÉRATES.** Voy. GLYCÉROPHOSPHATES.
- PHOSPHORE.** Spectres de dissociation des sels fondus contenant du phosphore (*de Gramont*), **19, 57;** — des composés phosphoreux solides, **19, 58.** — Formation de deux nouveaux acides phosphorés (*Marie*), **19, 258.** — Recherches sur le phosphore organique (*Jolly*), **19, 319.** — Dosage du phosphore dans les composés carbonés (*Marie*), **19, 347.** — Action du sodammonium sur le phosphore rouge, **19, 935.** — Solubilité du phosphore dans l'acier (*Campbell et Babcock*), **20, 1.** — Dosage du phosphore dans l'acier (*Mahon*), **20, 5.** — Détermination du phosphore (*Ohly*), **20, 431.** — Dosage du phosphore dans les phosphures (*Frauck*), **20, 454.** — Le phosphore dans le lait de femme se présente sous la forme organique, **20, 623.**
- (CHLOROAZOTURES DE). Préparation et constantes physiques de divers polymères du chloroazoture de phosphore (*Stokes*), **20, 422.**
- (CHLORURES DE). Action de l'eau sur le trichlorure, **19, 92.**
- (OXYCHLORURES DE). Prépar. Propr. d'un oxychlorure phosphoreux, **19, 92.**
- (OXYDES DE). Préparat. de l'oxyde phosphoreux P^{O} , **19, 193.**
- (PHÉNOXYSULFODICHLORURE DE). Prépar. Action sur l'o-phénylènediamine, **20, 594.**
- (SULFOCHLORURE DE). Action sur les solutions étendues et alcalines des phénols, **20, 563.**
- PHOSPHORESCENCE.** Phosphorescence du sulfure de strontium, **19, 32.** — Durée du pouvoir phosphorescent du sulfure de strontium, **19, 194.** — Mélanges phosphorescents formés par le sulfure de strontium (*Mourel*), **19, 936.** — Composition des sulfures de strontium phosphorescents (*Mourel*), **19, 1030.** — Sur les phénomènes de phosphorescence qui accompagnent les combustions lentes (*Nef*), **20, 374.**
- PHOSPHOREUX (Oxyde).** Modes de préparation de P^{O} (*Besson*), **19, 193.**
- PHOSPHORIQUE (Acide).** Dosage de l'acide phosphorique en prés. d'un glycérophosphate et de la glycérine; en prés. de glycérine, d'un glycérophosphate neutre et d'un glycérophosphate acide, **19, 266.** — Action de l'acide phosphorique sur la glycérine, **19, 268.** — Monoéthers phosphoriques (*Belugou*), **19, 671, 823;** (*Cavalier*), **19, 827, 883.** — Diéthers phosphoriques (*Cavalier*), **19, 733.** — Dosage de l'acide phosphorique dans les superphosphates (*Vignon*), **19, 832, 830, 1039;** (*Lasne*), **19, 1039.** — Analyse volumétr. d'un mélange d'acide phosphorique et d'éthers phosphoriques acides (*Cavalier*), **19, 1038.** — Etude sur

- l'acide phosphorique dissous dans les eaux du sol (*Schloesing fils*), **19**, 1039. — Dosage de l'acide phosphorique (*Lasne*), **19**, 1039; réponse à M. Lasne (*Vignon*), **19**, 1039. — Dosage de l'acide phosphorique (*Gladding*), **20**, 430. — Produits d'addition de l'acide ortho-phosphorique et de quelques cétones aromatiques, **20**, 665.
- (Acide DIMÉTHYL-). Prépar. Sels de Ba, Pb, **19**, 886.
- (Acide ÉTHYL-). Chal. de neutralisation par la potasse (*Belugou*), **19**, 670; critique des résultats obtenus (*Cavalier*), **19**, 827.
- (Acide MÉTHYL-). Modes de préparation, **19**, 883. — Sel neutre de Ba, **19**, 884. — Méthylphosphates acides de Ba, Sr, Ca, K, Am, Na, **19**, 885, 886.
- (Acide PHÉNYL-). Chal. de neutralisat. par la soude (*Belugou*), **19**, 828.
- PHOSPHORIQUE (Anhydride). Combinaison avec le benzène, **19**, 317.
- PHOTOCIMIQUES (Actions). Photolyse de l'acide carbonique (*Bach*), **19**, 314; **20**, 743. — Influence chimique de la lumière dans l'action de l'oxygène sur le sulfure de carbone (*Berthelot*), **19**, 543. — Relations entre les énergies lumineuses et les énergies chimiques (*Berthelot*), **19**, 1019. — Action de la lumière sur la combinaison du brome et de l'hydrogène à haute température, **20**, 421. — Action exercée par différents corps sur les plaques photographiques (*Russel*), **20**, 536. — Voy. aussi *Lumière*.
- PHOTOLYSE. Voy. PHOTOCIMIQUES (Actions).
- PHTHALDÉHYDIQUE (Acide). Voy. ALDÉHYDEPHTALIQUE (Acide).
- PHTHALMIQUE (Acide *p*-MÉTHYLACÉTOPHÉNONE- α). Prépar. Propr. Sels de Cu, Ag, dédoublement par HCl bouillant, **20**, 938.
- (Acide *m*-OXYDIPHÉNYL-). Prépar. Propr. Sels, éthers, **20**, 941. — Transformat. en diphenylrhodamine par les agents déshydratants, **20**, 942.
- (Acide *p*-OXYDIPHÉNYL-). Préparat. Propr. Sels, éthers méthylque et éthylique, **20**, 941.
- PHTALAZINE. Procédé de préparation des homologues de la phtalazine, **20**, 257.
- (4-CHLORO-). Prépar. Réduction par $\text{IH} + \text{P}$, **20**, 258.
- (1-MÉTHYL-4-CHLORO-). Prépar. Sels et dérivés divers, **20**, 258.
- PHTALÉINE (*o*-CRÉSOLSULFONE-). Prépar. Propr. Dérivé dibromé, **20**, 550.
- (DIÉTHYLANHIDROSULFONE-). Prépar. Propr., **20**, 349.
- (DIMÉTHYLANHIDROSULFONE-). Prépar. Propr., **20**, 349.
- (HYDROQUINONESULFONE-). Prépar. Propr., **20**, 550.
- (PHÉNOLSULFONE-). Prépar. Propr. Dérivé dibromé, dédoublement par la potasse fondante, **20**, 550.
- (PYROGALLOLSULFONE-). Préparat. Propr., **20**, 550.
- (RÉSORCINESULFONE-). Prépar. Propr. Anhydride, dérivé dibromé, **20**, 550.
- PHTALÉINES. Recherches dans le groupe des phtaléines, **20**, 817.
- PHTALIDE. Préparat. au moyen de l'acide phtalonique, **20**, 335. — Distillation avec la chaux, **20**, 926.
- (DIAMIDODITOLYL-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, sulfate, **20**, 346.
- (DICHLOROMÉTHYLÈNE-). Formation, **20**, 547.
- (DIÉTHOXY-). Prépar. Propr. Oxydation, **20**, 25.
- (3,5-DIÉTHOXYTRICHLOROMÉTHYL-). Prépar. Propr. Transformat. en acide 3,5-diéthoxyphthalidocarbonique, **20**, 24.
- (DIMÉTHOXY-). Prépar. Propr. Oxydation, **20**, 25.
- (3,5-DIMÉTHOXYTRICHLOROMÉTHYL-). Prépar. Propr. Transformat. en acide 3,5-diméthoxyphthalidocarbonique, **20**, 24.
- (DIMÉTHYLAMIDOMONOPHÉNYL-). Format. Propr., **19**, 830.
- (DIMÉTHYLANILINE-). Prépar. Propr. Dérivé nitrosé, **20**, 558.
- (DINITRODITOLYL-). Prépar. Propr. Réduction par SnCl^2 , **20**, 346.
- (DIOXYDITOLYL-). Prépar. Propr. **20**, 346.
- (DITOLYL-). Prépar. Propr. Action de la poudre de zinc en prés. de potasse alcoolique, **20**, 345. — Oxydation successive par CrO^3 et MnO^4K , **20**, 346.
- (5-ÉTHOXY-). Prépar. Propr., **20**, 24. — Oxydation, **20**, 25.
- (5-ÉTHOXYTRICHLOROMÉTHYL-). Prépar. Propr. Conversion en acide 5-éthoxyphthalidocarbonique, **20**, 24.
- (HEXAHYDRO-). Prépar. Propr. Conversion par hydratation en acide *o*-méthylolhexahydrobenzoïque, **20**, 557.
- (ISOBENZYLIDÈNE-). Formation, **20**, 333.
- (5-MÉTHOXY-). Prépar. Propr., **20**, 24. — Oxydation, **20**, 25.
- (5-MÉTHOXYTRICHLOROMÉTHYL-). Prépar. Propr. Conversion en acide 5-méthoxyphthalidocarbonique, **20**, 24.
- (NITROSOPHÉNOL-). Prépar. Propr. Sel de Ba, **20**, 559.

- (OCTONITRODITOLYL-). Prép. Propr., **20**, 346.
- (PHÉNYLTOLYL-). Prép. Propr., **20**, 348.
- (PROPYL-). Prép. Propr. Décomposit. par les alcalis, **20**, 861, 862.
- PHTALIDEDIMÉTHYLÉTONE Prép. Propr. Oxime vraie et isomère de celle oxime, **20**, 925.
- PHTALIDEMÉTHYLPHÉNYLÉTONE. Prép. Propr. Oxime, phénylhydrazone, **20**, 926.
- PHTALIDOCARBONIQUES (Acides). Prép. Propr. Ethers méthyliques des acides phtalidocarboniques substitués, **20**, 24. — Oxydation, **20**, 25.
- PHTALIMIDE. Bromuration des phtalimides alcoylés (*Sachs*), **20**, 769.
- (BROMOMÉTHYL-). Prép. Propr. Dédoublement par BrH, action sur le méthanol et l'éthanol, **20**, 769.
- (γ -IODOPROPYL-). Prépar. Action de III en tubes scellés, **20**, 92.
- (p -IODOPROPYL-). Prép. Propr., **20**, 92.
- (MÉTHYL- p -TOLUIDOPROPYL-). Prép. Propr., **20**, 92.
- (p -TOLUIDOPROPYL-). Prép. Propr. Chlorhydrate, **20**, 91. — Action de l'iode de méthyle, **20**, 92.
- (TRIBROMÉTHYL-). Prép. Propr., **20**, 769.
- PHTALIQUE (Acide 3,5-DIÉTHOXY-). Prép. Propr. Anhydride, **20**, 25.
- (Acide 3,5-DIMÉTHOXY-). Prép. Prop. Anhydride, **20**, 25.
- (Acide ÉTHOXY-). Prép. Anhydride, **20**, 25.
- (Acide HEXAHYDRO-). Format. Propr. de l'isomère *trans*, **20**, 557.
- (Acide 5-MÉTHOXY-). Prép. Propr., Anhydride, **20**, 25.
- PHTALIQUE (Anhydride-). Action sur la *p* et la *m*-oxydiphénylamine, **20**, 716, 741.
- PHTALONIQUE (Acide) [ou carboxyphénylgyoxylique, ou *phénethylonique-méthylonique*-1,2]. Prép. Propr. Dédoublement par la chaleur, **20**, 394. — Action de AzH₃ de l'hydroxylamine; transform. en acide phtalidocarbonique, en phtalide, en acide phtalaldehydique; réduction par III en acide homophtalique, **20**, 395.
- PHTALOYLIQUE (Acide DIMÉTHYLANILINE-). Prép. Propr. Sels, chlorhydrate, **20**, 558. — Réduction par Zn + AzH₃, **20**, 559.
- (Acide DIMÉTHYLANILINHYDRO-). Prép. Propr. Sel de Ba, dérivé nitrosé, **20**, 559.
- (Acide NITROSODIMÉTHYLANILINE-). Prép. Propr. Sel de Ba, dédoublement par NaOH, **20**, 558.
- (Acide NITROSOPHÉNOL-). Format. Propr., **20**, 558.

o-PHTALYLE (TÉTRACHLORURE D'). Condensat. avec le *m*-xylène et avec l'*o*-xylène en présence de AlCl₃, **19**, 596.

PHYLOCYANIQUE (Acide). Extraction, **19**, 202.

PHYSICOL [ou acide atranorinique de Paterno]. Composit. Propr. Dérivés acétylés, constitution, **20**, 953.

PHYSICONE [ou acide chrysophanique de Rochleder]. Constitution, dérivés divers, α - et β -méthylphysicone, **20**, 957.

PHYSIOLOGIQUES (Actions). Action physiologique de la dicamphanazine, de la dicamphanhexanazine et de l'amine camphorique, **20**, 190; — de la triacétonhydroxylamine, **20**, 203. — Relation entre les actions physiologiques et la constitution de la pipéridine, de la conicine et de la nicotine, **20**, 286. — Action physiolog. du gaiacolate de pipéridine, **20**, 304; — des produits formés dans la protéolyse par l'action de la papaine, **20**, 412. — Action physiolog. de la mezcaline, **20**, 782; — de l'iodospongine, **20**, 796.

PHYSODIQUE (Acide). Propr. Composit. Dérivé diacétylé, **20**, 110, 356.

PHYSOL. Composit. Propr., **20**, 566.

α -PICOLINE (α , γ -DIOXY-). Format. Propr. Sels, **20**, 572.

γ -PICOLINE (PENTACHLORO-). Action de SO₄H⁺, **20**, 45.

PICROPODOPHYLLINE. Prépar. Propr. Schéma de constitution, **20**, 618.

PICRYLE (CHLORURE DE). Voy. BENZÈNE (TRINITROCHLORO-).

PIGMENTS. Pigments hépatiques chez les vertébrés, **19**, 736.

PILES. Voy. COUPLES VOLTAÏQUES.

PILOCARPINE. Ses relations avec la pilocarpine (*Merck*), **19**, 415. — Recherches sur la pilocarpidine (*Herzig et Meyer*), **20**, 781.

PIMÉLIQUE (Acide) [ou *heptanedioïque*-1,7]. Sa formation dans la réduction de l'acide pipérylénedicarbonique par HgNa, **20**, 825.

— (Acide 2,4-DICÉTO-). L'éther dit oxalolevulique possède la constitution du 2,4-dicétopimelate diéthylique, **20**, 803.

PINACOLINE. Prépar. Propr. de sa cyanhydrine et de sa semicarbazone, **20**, 281. — Confirmation de la constitution assignée par Boulterow à la pinacoline (*Pomeranz*), **20**, 752.

PINACONE. Action de la phénylcarbo-nimide, **19**, 778.

PINENE. Nouvelle formule de structure (*Wallach et Smythe*), **20**, 676.

- (NITROSO-). Réduction du bromure de nitrosopinène par le zinc et l'acide acétique et format. probable de dihydrocarvone, **20**, 675.
- PINOCAMPHEOL. Prépar. Propr. Phényluréthane correspondante, **20**, 675.
- PINOCAMPHONE. Prépar. Propr. Semicarbazone, oxime, **20**, 675.
- PINOCAPHONITRILE. Prépar. Propr., **20**, 675.
- PINOCAPHONOXIME. Prépar. Propr. Action de SO^4H^2 concentré, **20**, 675.
- PINOLGLYCOLS. Etude comparée des deux glycols isomériques, **20**, 890.
- PINORÉSINOL. Extract. Composit. Propr. Dérivés diacétylé, diméthylé, diéthylé; conversion en dinitrogaïacol, en bromure de dibromopinorésinol, **20**, 61.
- PINORÉSINOTANNOL. Extraction, dérivés méthylé et benzoilé, **20**, 61.
- α -PIPÉCOLÉINE (AZ-MÉTHYL-). Action du méthanal, **20**, 446.
- PIPÉCOLINE [ou hexahydronicoline]. Méthylation par le méthylsulfate de potassium (*Ladenburg*), **20**, 446.
- (AZ-MÉTHYL-). Prépar. Propr., **20**, 446. — Chloroplatinate, chloraurate, pierate, chlorostannate, etc., **20**, 447.
- PIPERAZINE (DIMÉTHYL-). Action sur quelques carbonates phénoliques, **19**, 617. — Diphenate de diméthylpipérazine, **19**, 619. — Digaiacolate et dinaphtolates α et β de la diméthylpipérazine, **19**, 620.
- PIPERAZINEDIURÉTHANE. Mode de formation des piperazinediuréthanes, **19**, 185, 764.
- o-CHLOROPHÉNYLIQUE. Prépar. Propr. **19**, 765.
- CRÉSYLIQUE. Prépar. Propr. des isomères o, m, p, **19**, 766.
- GAÏACOLIQUE [ou éther hexahydro- γ -diazylgaïacylcarbamique]. Prépar. Propr. Dédoublément par la potasse alcoolique, par SO^4H^2 , **19**, 187.
- NAPHTOLIQUE. Prépar. Propr. des isomères α et β , **19**, 187. — Dédoublément par la potasse alcoolique, par SO^4H^2 , **19**, 188.
- PHÉNYLIQUE [ou éther hexahydro- γ -diazylphénylcarbamique]. Prépar. Propr. Décomposition par la potasse alcoolique à 150° , **19**, 186. — Action de l'acide sulfurique concentré, **19**, 767.
- THYMOLIQUE. Prépar. Propr., **19**, 765.
- PIPÉRIDINE. Action sur les éthers carboniques des phénols, **19**, 80. — Chal. de combustion et de formation, **19**, 613. — Son action physiologique comparée à celle de la conicine et de la nicotine, **20**, 283. — Combinaisons avec les phénols, **20**, 286. — Etude des pipéridines γ -halogénées, **20**, 567. — Action de la pipéridine sur l'acétyluréthane, **20**, 702. — Solutions solides de pipéridine dans le benzène, **20**, 833.
- (BROMO-). Prépar. Propr., **19**, 615.
- (γ -BROMOTRIMÉTHYL-). Prépar. Propr. Bromhydrate, pierate, **20**, 568.
- (CHLORO-). Prépar. Propr. Chal. de combustion et de format. **19**, 614.
- (α -ÉTHYL-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, etc., **20**, 446.
- (AZ-ÉTHYL-). Action de l'eau oxygénée, **20**, 880.
- (GAÏCOLATE DE). Action physiologique, **20**, 304.
- (γ -IODOTRIMÉTHYL-). Prépar. Propr. Iodhydrate, action sur le phénylglycolate d'argent, **20**, 568.
- (AZ-MÉTHYL-). Action de l'eau oxygénée, **20**, 880.
- (MÉTHYL- α -ÉTHYL-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, chloraurate, chloromercureate, **20**, 446.
- PIPÉRIDINE-GAÏACOL. Préparat. Propr., **20**, 296.
- PIPÉRIDINE - HYDROQUINONE. Prépar. Propr., **20**, 296.
- PIPÉRIDINE - o - NITROPHÉNOL. Prépar. Propr., **20**, 297.
- PIPÉRIDINE - p - NITROPHÉNOL. Prépar. Propr., **20**, 297.
- PIPÉRIDINE - PYROCATÉCHINE. Prépar. Propr., **20**, 296.
- PIPERIDINE-PYROGALLOL. Prépar. Propr., **20**, 297.
- PIPÉRIDINE-VANILLINE. Prépar. Propr., **20**, 297.
- PIPÉRIDONECARBONIQUE (Acide AZ-OXYDIMÉTHYL-). Prépar. Propr. de l'oxime, **20**, 541.
- PIPÉRIDONIUM (XYLYLENE-). Prépar. Propr. du bromure, de l'hydrate, du chlorure, du chloroplatinate, periodure, etc., **20**, 439, 440.
- PIPÉRIDYLE (XYLYLENE-DI-). Prépar. Propr. Chloroplatinate, chloraurate, combinaison avec l'iodure de méthyle, **20**, 440.
- PIPÉRONAL [ou aldéhyde méthylène-protocatéchique]. Action sur le camphre sodé, **19**, 437. — Condensat. avec le diacétonitrile, **20**, 13; — avec le p-aminophénol et la p-anisidine, **20**, 345.
- PIPÉRYLÈNEDICARBONIQUE (Acide [ou heptadécane-2,4-dioïque]). Préparat. au moyen de l'acide tropinique, constitution, **20**, 822. — Réduction par HgNa en acides hepténédioïque et pimélique, réduction par IHI en tube scellé, **20**, 825.
- PIPÉRYLURÉTHANE GAÏACOLIQUE. Prépar. Propr., **19**, 81.
- 3-NAPHTOLIQUE. Prépar. Propr., **19**, 82.
- PHÉNYLIQUE. Prépar. Propr., **19**, 81.

PIPETTES. Une petite pipette (*Loczka*), 20, 496.

PLACODIOLINE. Extract. Propr., 20, 183.

PLATINE. Nouveau prodédé d'attaque du platine, 19, 195. — Sels complexes du platine (*Vézes*), 19, 875. — Perméabilité du platine chaud pour les gaz, 20, 68. — Constitution des composés ammoniacaux du platine (*Cossa*), 20, 120.

— (TELLURURES DE). Prép. Propr., 20, 309.

PLATOXALATES. Passage direct des chloroplatinites aux platooxalates, 19, 877.

PLÂTRE. Le plâtre de Paris dans l'analyse au chalumeau (*Andrews*), 20, 433.

PLOMB. Sels mixtes halogénés du plomb (*Thomas*), 19, 482, 488, 538. — Séparation et dosage du plomb par voie électrolytique dans ses alliages et dans les métaux industriels (*Holland*), 19, 911. — Etude des mélanges des chlorure, bromure, iodure et thiocyanate de plomb (*Hertz et Boggs*), 20, 431. — Solubilité du plomb dans l'ammoniaque aqueuse, 20, 583.

— (CARBONATE DE). Son emploi dans le dosage du glucose, 20, 448.

— (CHLOROBROMURES DE). Modes de formation (*Thomas*), 19, 601.

— (CHLORO-IODURES DE). Divers modes de préparat. de $PbCl$ (*Thomas*), 19, 488, 598.

— (OXALONITRATE DE). Format. Propr., 19, 213.

— (OXYDES DE). Action du carbure de calcium sur PbO au four Perrot (*Moissan*), 19, 874.

PODOPHYLLE. Composition chimique des podophylles indien et américain, 20, 617.

PODOPHYLLIQUE (Acide). Prép. Sel de Na, 20, 619. — Schémas de constitution de cet acide et de la picropodophylline qui est son olide, 20, 618.

PODOPHYLLONÉSINE. Extract. Propr. Dérivé acétyle, 20, 619.

PODOPHYLLOXINE. Prépar. Propr. à l'état hydraté et à l'état anhydre, 20, 618. — Dérivé monobromé, 20, 619.

POIDS ATOMIQUES. Poids atom. de l'argon et de l'hélium (*Wilde*), 19, 30. — Sur l'extrême petitesse d'une cause d'erreur dans les expériences de Stas (*Muller*), 19, 595. — Poids atom. du tellure (*Metzner*), 19, 935. — Poids atom. de l'azote (*Vézes*), 19, 937. — Poids atom. du praséodymium et du néodymium (*Jones*), 20, 585. — Poids atom.

du zinc (*Morse et Arbeck*), 20, 585. — Poids atom. du zirconium (*Venable*), 20, 692. — Poids atomique ou gravitation atomique? (*Duh*), 20, 801.

POIDS MOLÉCULAIRES. Poids molécul. de l'éthylidène-imine, 19, 17. — l'aldéhydate d'ammoniaque, 19, 1. — de la rétamine, 19, 39. — Poids molécul. moyen de la matière soluble dans les graines en germination, 19, 41. — Poids molécul. chloral-ammoniacal, 19, 131, 17. — de l'hexabrométhane, 19, 17. — du dibromotétrachloréthane, 19, 181. — Formule moléculaire dinitrostilbènesulfonate de sodium (*Müller*) 19, 740. — Nouvelle méthode de déterminat. du poids molécul. de l'amidon, 20, 4. — Poids moléculaire des sels inorganiques (*Werner*), 20, 115. — Poids molécul. des corps solides (*Traub*), 20, 306; (*Fock*), 20, 449; réponse à M. Fock (*Traub*), 20, 641. Poids molécul. de la lactimide, 20, 317. — Déterminat. des poids molécul. par la mesure des tensions de vapeur (*Orndorff et Carrell*), 20, 380. — Poids molécul. de quelques composés du carbone en dissolution (*Speyers*), 20, 380. — Sur le poids molécul. de quelques éléments à l'état liquide (*Traub*), 20, 641. Détermination des poids molécul. par la méthode d'ébullition (*Walker et Lumsden*), 20, 630. — Poids molécul. des permanganates, perchlorures et périodates, 20, 633. Sur la déterminat. du poids molécul. des corps solides; réponse M. Traube (*Fock*), 20, 737.

POINTS DE CONGÉLATION. Élévation du point de congélation en solution benzénique, 20, 3. — Point de congélation réel et apparent des solutions salines, 20, 114. — Influence de l'association molécul. sur l'abaissement du point de congélation des solutions (*Crompton*), 20, 530. — Association ou dissociation? réponse à MM. Crompton et Traube (*Jahn*), 20, 578. — Points de congélation des silicates alcalins, 20, 584.

POINTS D'ÉBULLITION. Points d'ébull. de l'oxone liquide (*Traub*), 20, 935. — Points d'ébullit. des mélanges ternaires (*Miller*), 20, 6. — Quelques déterminat. de point d'ébullit. (*Steuber*), 20, 66. — Régularité d'accroissement des points d'ébullit. des isomères de la segrasse (*Menschoutkine*), 20, 417. — Régularité des points d'ébullit. des isomères aliphatiques

- (*Naumann*), **20**, 643; (*Menschoutkine*), **20**, 835. — Influence des chaînes latérales sur la températ. de l'ébullit. des isomères de la série grasse (*Menschoutkine*), **20**, 244. — Influence de KCl et de l'urée dissous dans les mélanges d'eau et d'alcool pour en faire varier le point d'ébullition, **20**, 377. — Points d'ébullit. des polymères du chloroazoture de phosphore, **20**, 423. — Appareil commode pour la déterminat. des points d'ébullit. des liquides peu volatils ou très volatils (*Jones*), **20**, 496. — Points d'ébullit. de l'hydrogène et de l'hélium (*Dewar*), **20**, 690. — Points d'ébullit. des mélanges de benzène et d'éthanol (*Thayer*), **20**, 691. — Déterminat. du point d'ébullit. des solutions aqueuses par l'appareil Beckmann, **20**, 737. — Points d'ébullit. des chlorhydrates d'aniline, de toluidine, et de xyldine, **20**, 818.
- POINTS DE FUSION. Points de fusion des mélanges ternaires (*Miller*), **20**, 66; — des polymères du chloroazoture de phosphore (*Stokes*), **20**, 423. — Fusibilité d'un mélange à trois composants (*Carveth*), **20**, 577. — Etude de la fusion des corps qui peuvent exister à l'état solide et liquide sous deux états différents (*Bancroft*), **20**, 579. — Sur la variation régulière des points de fusion dans les noyaux azotés pentagonaux (*Wedelint*), **20**, 617. — Particularités observées dans la fusibilité des variétés blanche et jaune de l'acide benzil-*o*-carboxylique (*Such*), **20**, 700. — Points de fusion des isomères α et β de l'éther benzoïque de l'acide acéthydroxamique, **20**, 710; — des chlorhydrates d'aniline, de toluidine et de xyldine, **20**, 818.
- POISONS. Recherches pharmacologiques sur quelques poisons, **20**, 365.
- POISSONS. Nouvelle base azotée retirée de la chair de poisson (*Thesen*), **20**, 627. — Subst. organique fondamentale des écailles de poisson (*Mörner*), **20**, 630.
- POLYASPARTIQUES (Acides). Préparat. Sels des acides tétraspartique et octaspartique, **20**, 10, 435. — Octaspartophénylhydrazide, **20**, 435.
- POLYMERISATION. Polymérisation facile des terres rares et leur faculté de donner des oxydes complexes également polymérisables (*Wyrouboff* et *Vernueil*), **19**, 947. — Polymérisat. des hydrocarbures (*Engler*), **20**, 112. — Polymérisat. rapide du chloral (*Mallet*), **20**, 201. — Sur les polymères de l'anéthol, **20**, 223. — Polymérisat. du lévulineméthylal, **20**, 235. — Polymères du chloroazoture de phosphore, **20**, 423. — Polymérisat. de la méthanoxime, **20**, 696.
- POLYMÉTHACRYLIQUE (Acide). Modes de préparat. Propr. Sels, **20**, 77.
- PORCELAINE. Production d'un bleu de tungstène sur la porcelaine, **19**, 739, 793.
- POTASSE. Dosage de la potasse (*Moore*), **20**, 901.
- POTASSIUM (AZOTATE DE). Présence dans ce sel de traces de perchlorate (*Pasqualini*), **20**, 429; dosage de ce perchlorate (*Blattner* et *Brasseur*), **19**, 539.
- (AZOTURE DE). Préparat. Propr., **20**, 535.
- (CARBONYLFERROCYANURE DE). Mode de format. synthétique, **19**, 938.
- (CARBURE DE). Mode de formation, **19**, 885.
- (CHLOROPLATINATE DE). Transformat. en platooxalate de potassium, **19**, 879.
- (CHLOROPLATINITE DE). Transformation en platooxalate de potassium, **19**, 877. — Nouveau mode de préparation (*Vézes*), **19**, 879.
- (ETHYLSULFITE DE). Mode de préparat. Propr. **20**, 504.
- (FERRICYANURE DE). Dosage de ce sel par une solution normale de glucose en prés. de KOH et dosage du glucose par le ferricyanure de potassium alcalin, **20**, 268.
- (FLUOPHOSPHATE DE). Préparat. Propr., **20**, 499.
- (FLUOSULFATE DE). Préparat. Propr., **20**, 499.
- (PARATUNGSTATE DE). Action de l'hydrogène au rouge vif, **19**, 717, 1029.
- (PARATUNGSTATE DE MG ET DE). Préparat. Propr., **19**, 955.
- (PARATUNGSTATE DE MN ET DE). Préparat. Propr., **19**, 955.
- (PERCARBONATE DE). Préparat. Propr., **20**, 423.
- (PERMANGANATE DE). Action sur les acides du soufre et de l'iode, **20**, 898.
- (PLATOOXALATE DE). Sa formation à partir du chloroplatinite de potassium, **19**, 877; — à partir du chloroplatinate de potassium, **19**, 879.
- (PYROGALLATE DE). Absorption de l'oxygène par ce sel (*Berthelot*), **19**, 543, 828.
- POUVOIR ROTATOIRE. Infl. de la températ. sur le pouv. rotatoire des liquides, **19**, 90. — Pouv. rotat. des corps polymérisés comparés avec leurs monomères, **19**, 91. — Action

des différents dissolvants sur le pouv. rotat. des camphres cyanés droit et gauche, **19**, 740. — Pouv. rotatoire des éthers du menthol, **20**, 107, 417. — Transformation réciproque des inverses optiques l'un dans l'autre, **20**, 193, 194. — Nouveau moyen d'augmenter les déviations polarimétriques, **20**, 194. — Pouv. rotatoire du tannin, **20**, 228. — Recherches sur l'activité optique (*Tschougaeff*), **20**, 417, 737. — Phénomènes thermiques accompagnant le changement de pouv. rotat. de solutions fraîchement préparées de certains hydrates de carbone et remarques sur la cause de la multirotation (*Brown et Pickering*), **20**, 450. — Essais polarimétriques des vins doux, **20**, 493. — Action des groupes mono-, di- et trichloracétyle sur le pouvoir rotat. des glycérites et des tartrates méthyliques et éthyliques, **20**, 502. — Pouv. rotat. des dimonochloracétyltartrates éthylique et méthylique, **20**, 503. — Pouvoir rotat. des tartrates de méthyle et d'éthyle, **20**, 698. — Comparaison des pouv. rotatoires du monobenzoyltartrate et des monotoluyiltartrates diéthyliques, **20**, 698. — Pouv. rotatoire des éthers du bornéol, **20**, 890.

PRASEODYMIUM. Poids atomique (*Jones*) **20**, 585.

PRÉCIPITATIONS. Caractérisation des alcaloïdes par leurs précipités microcristallins, **19**, 39. — Précipitation des hydrates de carbone par les sels neutres (*Young*), **20**, 187. — Etude de la précipitation des subs. protéiques (*Schjervning*), **20**, 495. — Précipitation des sels (*Taylor*), **20**, 583; — de l'oxyde de fer, **20**, 584.

PRESSION OSMOTIQUE. Mesure de la pression osmotique de deux solutions sucrées très étendues (*Ponsot*), **19**, 9. — Pression osmotique et cryoscopie (*Reyher*), **19**, 102; observations sur ce mémoire (*Le Chatelier*), **19**, 163. — La cause de la pression osmotique (*Sutherland*), **20**, 115. — Pression osmotique et dissociation électrolytique (*Traube*), **20**, 307; réponse aux critiques formulées par M. Jahn (*Traube*), **20**, 307. — Dépendance de la pression osmotique de l'affinité du corps dissous pour le dissolvant (*Jakovkin*), **20**, 449. — Loi de Dalton appliquée aux solutions (*Wibbermann*), **20**, 119. — Influence de l'association moléculaire sur la pression osmotique des solutions (*Crompton*), **20**, 530.

PROCESS-VERRAUX DES RÉANÇES: **19**, 1, 49, 97, 120, 161, 209, 257, 328, 433, 481, 545, 593, 673, 737, 945, 963. — (SECTION DE NANCY): **19**, 7, 211, 436, 594, 739, 905.

PRODUITS D'ADDITION. Produit d'addit. du disulfure d'acétyle et du trisulfure d'arsenic, **20**, 14; — des azoïques et des diazoïques avec l'acide benzènesulfonique, **20**, 35. — Formation des perhaloïdes, **20**, 598. — Produits d'addition de cétones arom. et d'acide orthophosphorique, **20**, 635; — des sels de diazonium avec les phénols et avec l'acide acétique, **20**, 942.

PROPANAL-3 [ou aldéhyde propylique]. Condensat. avec l'acide cyanacétique, **20**, 745. — Aldol correspondant à cette aldéhyde, **20**, 752. — (MÉTHYL-2) [ou isobutylaldéhyde]. Action du zinc sur un mélange d'isobutylaldéhyde et d' α -bromopropionate d'éthyle, **20**, 130. — Condensat. avec la benzaldéhyde, **20**, 746. — Produits de condensat. de l'aldéhyde isobutylique (*Brachlar et Kohn*), **20**, 748; (*Frankel et Kohn*), **20**, 842. — Réaction sur l'aldéhyde isovalérique, **20**, 749; — sur l'éthanal, **20**, 750.

— (PHÉNYL-1-) [ou aldéhyde hydrocinnamique]. Prép. Prop. Dérivé bisulfite, oxime, diméthylacétal, condensat. avec l'éthanal en pres. de soude, **20**, 928.

— (TRIBROMO-1.2.2-). Prépar. Prop. Hydrate, **20**, 650.

PROPANE (CHLORO-1-NITRO-1-). Prép. Prop., **19**, 413, 862.

— (CHLORO-1-NITRO-2-). Prép. Prop., **19**, 156, 412.

— (CHLORO-2-NITRO-1-). Prép. Prop., **19**, 156.

— CHLORO-2-NITRO-2-). Prép. Prop., **19**, 156, 412.

— (CHLORO-1-NITRO-1-MÉTHYL-2-). Prép. Prop., **19**, 314.

— (CHLORO-2-NITRO-2-). Prép. Prop., **20**, 411.

— (DIANISYL-). Format. Prop. Conversion en acide anisique, **19**, 401.

— (HEPTACHLORO-). Prépar. Prop. Action de la potasse alcoolique, de l'éthylate de sodium, **20**, 121.

— (NITRO-1-). Prép. Prop., **19**, 412.

— (NITRO-1-MÉTHYL-2- [ou nitroisobutane]). Dérivés divers, **19**, 314.

— (PENTABROMO-1.1.2.3.3-). Prépar. Prop., **19**, 674, 810.

— (TETRABROMO-1.1.2.3-). Prép. Prop., **19**, 674, 809. — Action du brome en pres. de AlBr_3 , **19**, 674, 810.

— (TRIBROMO-1.1.2-). Prépar. en partant du 1.2-dibromopropane, **19**,

- 674, 806. — Action du brome en prés. de AlBr_3 , **19**, 674, 807.
- (TRIBROMO-1.2.3-). Format. en partant du 1.2-dibromopropane, **19**, 674, 807. — Action du brome en prés. de AlBr_3 , **19**, 674, 809.
- (TRICHLORO-3-CHLORO-2-NITRO-1-). Prép. Propr., **19**, 158, 412.
- (TRIÉTHOXY-). Préparation en partant de l'acroléine, **20**, 200.
- (TRIÉTHOXYBROMO-). Prépar. Propr., **20**, 200.
- (TRIMÉTHYL-). Nouveau mode de format., **20**, 647.
- PROPANEDIOL-1.3 [ou glycol triméthylénique]. Ethers mono-et diéthylique, dérivés chloré, bromé, iodé de l'éther monoethylique et leur transformation en éther diéthylique de l'hexanediol-1.6, **20**, 190.
- (DIACÉTYL-1.3-MÉTHYL-2-NITRO-2-) [ou diacétylnitro-isobutylglycol]. Prép. Propr., **20**, 314.
- (DIACÉTYL-1.3-MÉTHYL-2-NITROSO-2-) [ou diacétylnitroso-isobutylglycol]. Prép. Propr. **20**, 314.
- (MÉTHYL-2-NITRO-2) [ou nitro-isobutylglycol]. Action du pentabromure de phosphore, **20**, 845.
- (TRIACÉTYL-MÉTHYL-2-HYDROXYLAMINO-2-) [ou triacétylisobutyl- β -hydroxylamine]. Prépar. Propr. de l'oxalate, **20**, 313.
- (TRIACÉTYL-NITRO-2-MÉTHYL-2-) [ou triacétylnitro-isobutylglycérine tertiaire]. Prép. Propr., **20**, 313.
- (TRIACÉTYL-NITROSO-2-MÉTHYL-2-) [ou triacétylnitroso-isobutylglycérine]. Prép. Propr., **20**, 313.
- PROPANEDIOL-1.2-AL-3 [ou aldéhyde glycérique]. Prép. Propr., **20**, 744.
- (PHÉNYL-1-) [ou aldéhyde phénylglycérique]. Prép. Phénylhydrazone, dérivé bisulfurique, diméthylacétal, **20**, 928.
- PROPANENITRILE. Action du chlorure cuivreux, **19**, 786.
- (α -DICHLORO-). Constitution de ce composé tripolymérisé, action KHS en solution alcoolique, **20**, 879.
- (NITRO-2-MÉTHYL-2-). Prépar. Propr. Action de HCl , **20**, 805.
- (NITROSO-2-MÉTHYL-2-) [ou nitroso-isobutyronitrile]. Prép. Propr., **20**, 805.
- PROPANOÏQUE (Acide ACETONEDI-). Prép. Propr. de l'anhydride, **20**, 542.
- (Acide β -BENZOYL-) [ou *phénylbutanone-4-oïque*]. Action de la phénylcarbonimide, **19**, 212, 390; — de l'aniline, **19**, 212, 391. — Préparation par transposit. molécul. de l'acide phényl- α -oxycrotonique (*Fittig*), **20**, 208. — Action de la phénylhydrazine, **20**, 212; — du chlorure de benzoyle; éthers méthyllique et éthylique, **20**, 213.
- (Acide BENZOYLBROMO-). Format. Propr., **20**, 209.
- (Acide α -MÉTHYL- β -BENZOYL-) [ou *phényl-4-méthyl-2-butanone-4-oïque*]. Action de la phénylcarbonimide, **19**, 212, 394; — de l'aniline, **19**, 212, 398, 395.
- (Acide MÉTHYLISONITRAMINE-). Préparation de l'amide, sel de Na, **20**, 334.
- PROPANOL-2 (MÉTHYL-2-) [ou triméthylcarbinol, ou alcool butylique tertiaire]. Combinaison avec l'azotate mercurique (*Denigès*), **19**, 385; — avec le sulfate mercurique, **19**, 752. — Phényluréthane de cet alcool (*Lambling*), **19**, 777; (*Knævenagel* et *Schürenberg*), **20**, 52.
- PROPANOL-3-OÏQUE (Acide 2.2-DIMÉTHYL-3-PHÉNYL-) [ou phényloxy-pivalique]. Produits de son oxydation par MnO^*K , **20**, 515.
- (α -MÉTHYL- β -ISOPROPYL-). Prépar. Propr. Sels, distillation avec SO^*H^1 , **20**, 130.
- (2-MÉTHYL-3-PHÉNYL-). Prép. Propr. Sels. dédoublement par la chaleur, **20**, 515.
- PROPANOL-1-ONE-2 (α -NITRO- β -NAPHTYL-). Prép. Propr. Phénylhydrazone, semicarbazone, réduction par $\text{Sn}+\text{HCl}$, **20**, 606.
- (o-NITROPHÉNYL-). Réduction par $\text{Sn}+\text{HCl}$, **20**, 605.
- PROPANOL-1-SULFONIQUE-3 (Acide). Modes de préparation, **20**, 808.
- PROPARGYLIQUE (Aldéhyde). Prépar. au moyen de l'acétal correspondant, propriétés, **20**, 697.
- (Aldéhyde PHÉNYL-). Prép. Propr., **20**, 697.
- PROPÈNE-2 [ou propylène]. Combinaison avec le sulfate mercurique, **20**, 496.
- (BROMURE DE) [ou 1.2-dibromopropane]. Nouveau procédé de prépar., **19**, 674, 801. — Bromuration en prés. de AlBr_3 , **19**, 674, 805.
- (HEXACHLORO-). Prépar. Propr., **20**, 121.
- (NITRO-). Prépar. Propr., **19**, 155, 411.
- PROPIONIQUE (Acide PHÉNYL-1) [ou *phényl-1-propionique*]. Action de l'anhydride acétique: formation et propriétés de l'anhydride, sels, éther méthyllique, **20**, 311. — Action de l'aniline, dérivés divers, anhydride mixte, **20**, 312.
- PROPIONAMIDE (DICHLORACÉTYLTÉTRACHLORO-). Prép. Propr., **20**, 312. — Réduction par SnCl^2 en dichloracétyldichloracrylamide, **20**, 313.

- PROPIOPHÉNONE (HEXAPHÉNONE-).** Prépar. Propr. Oxime, **20**, 253.
- PROPYLAMINE (γ-IODO-).** Prépar. Propr. Iodhydrate, picrate, chloroplatinate, **20**, 92. — Action de la p-tolylthiocarbonimide, **20**, 92.
- PROPYLE (BROMACÉTATE DE).** Propr. **19**, 36.
— (BROMURE DE). Action du brome en prés. de AlBr₃, **19**, 674, 804.
— (PICRATE DE). Prépar. Propr., **20**, 709.
- PROPYLIDÈNEBISNITRAMINE.** Prépar. Propr. Sel de Pb, éther méthylique, **20**, 333.
- PROPYLISONITRAMINE (NITRO-).** Prépar. Sel de Na et sa transformation en acide propylnitrolique, **20**, 332.
- PROPYLNITRAMINE.** Prépar. Propr., **19**, 1032. — Décomposit. par la potasse aqueuse, action de l'iodure d'éthyle sur le dérivé argentique, **19**, 1033.
— (ETHYL-). Prépar. Propr. Format. d'un isomère, **19**, 1033.
— (ISOMÉTHYL-). Prépar. Propr., **19**, 1033.
- PROTÉIQUES (Substances).** Mucine vraie produite par un bacille fluorescent pathogène (*Lepierre*), **19**, 416. — Mucine nouvelle extraite d'un kyste ovarien (*Lepierre*), **19**, 722. — Action du méthanal sur les substances protéiques (*Benedicenti*), **20**, 59. — Classification des substances protéiques (*Wroblewski*), **20**, 60. — Dérivés halogénés des substances protéiques, **20**, 186. — Matière protéique contenue dans la diastase du malt, **20**, 189. — Recherches sur la viscosité de quelques solutions de substances protéiques, **20**, 365. — Substances protéiques du myocarde, **20**, 368. — Sur la précipitation des substances protéiques, **20**, 495. — Nouveau corps glutoprotéique, l'ovimucoïde (*Zanetti*), **20**, 528. — Extraction et propriétés de l'ichtylépidine (*Morner*), **20**, 630. — Recherches sur les matières protéiques : ovalbumine iodée (*Hofmeister*), **20**, 631. — procédé de séparation des albumoses et des peptones (*Pick*), **20**, 632. — Produits de dédoublement des matières protéiques des semences de conifères (*Schulze*), **20**, 633. — Matières protéiques du pois, de la lentille, de la fève et de la vesce (*Osborne et Campbell*), **20**, 792, 793; — de la glycine hispida, **20**, 794. — Voy. aussi ALBUMINOÏDES (Matières).
- PROTÉOLYSE.** Protéolyse par l'action de la papaine, **20**, 412. — Enzymo protéolytique du suc de levure com-
- primée, **20**, 414. — Influence de la bile et des sels biliaires sur la protéolyse pancréatique, **20**, 792.
- PROTÉOSES.** Extraction des légumineuses, propriétés et composition de la protoprotéose et de la deutéroprotéose, **20**, 793, 794.
- PROTÉGATÉCHIQUE (Aldéhyde).** Condensation avec le p-aminophénol et la p-anisidine, **20**, 345.
— (Aldéhyde ETHANE-) [ou homopipéronal]. Prépar. Propr. Phénylhydrazone, oxime, **19**, 510.
— (Aldéhyde MÉTHYLÈNE-). Voy. PIRÉRONAL.
- PROTÉGÉTHARIQUE (Acide).** Composit. Propr. dédoublement par les alcalis, **20**, 954.
- PROZANE.** Quelques dérivés de ce composé hypothétique, **20**, 219.
- PSEUDOCAMPHORIQUE (Acide).** Format. Propr. Anhydride, dérivé anilide, **20**, 298. — Constitution, **20**, 299.
- PSEUDOCUMÈNE (ACÉTYL-).** Produit d'addition avec l'acide orthophosphorique, **20**, 665. — Propr. Oxime, réduction par le sodium et l'éthanol, **20**, 763.
— (BENZOYL-). Propr. Réduction par le sodium et l'éthanol, **20**, 762.
— (BENZYL-). Prépar. Propr., **20**, 762.
- PSEUDOCUMIDINE (XYLYLÈNEBIS-).** Prépar. Propr., **20**, 439.
- PSEUDO-IONONE.** D'après sa synthèse et son dédoublement la pseudo-ionone constitue la diméthyl-2-6-undécatriène-2.6.8-one-10. *Tiemann*, **19**, 626, 838. — Propriétés, constantes physiques, combinaison sulfite, semicarbazones isomériques, **19**, 628. — Recherche qualitative de la pseudo-ionone, **19**, 629; sa recherche par transformation en β-ionone [iso-ionone], **19**, 630. — Son identification au moyen de l'ionène, de l'acide ionirégénétricarbénique et de l'acide anhydro-ionirégénétricarbénique fusible à 214° (*Tiemann*), **19**, 631. — Transform. des portions aldéhydiques de l'essence de lemongrass en pseudo-ionone, **19**, 839. — Condensat. du citral et de l'acétone en pseudo-ionone au moyen des solutions de chlorure de chaux, **19**, 900.
- PSEUDO-ISATINE (ETHYL-).** Prépar. Propr. Dérivé sodé, réduction par Zn-HCl, **20**, 232.
— (PROPYL-). Prépar. Propr. Sel de Ba. oxime-β, **20**, 232.
- PSEUDOLUTIDOSTYRILCARBOXYLÈNE ACIDE AMIDO-.** Prépar. Propr., **20**, 524.
— (Acide NITRO-). Prépar. Propr. Ether éthylique, **20**, 525.
- PSEUDOLUTIDOSTYRILE (AMIDO-).** Prépar. Propr. Sels, dérivé acétylé, **20**, 524.

- (NITRO-). Prépar. Propr. Réduction par $\text{Sn} + \text{HCl}$, **20**, 524.
- PSEUDOPHÉNYLACÉTIQUE (Acide). Schéma de constitution probable, **20**, 929. — Sa transform. en acide β -isophténylacétique, **20**, 930.
- PSEUDOTROPYLAMINE. Prépar. Propr., Chlorhydrate, carbonate, picrate, chloraurate, dithiocarbamate, etc., schéma de structure, **20**, 780.
- PSEUDO-URIQUE (Acide MÉTHYL-). Format. Propr. Sel de K, transform. en acide méthylurique, **20**, 218.
- PTOMAÏNES. Formation et propriétés d'une oxyptomaine, **19**, 319.
- PULÉGÉNIQUE (Acide). Prépar. Ether méthylique, formation d'une lactone isomérique de l'acide, **20**, 672. — Action de BrOK sur l'acide pulégénique et son oxydation par MnO_4K : formation d'une lactone bromée, d'une oxylactone et de pulégénolide, **20**, 672.
- PULÉGÉNOLIDE. Prépar. Propr., Conversion par KOH en oxyacide correspondant, **20**, 672. — Schéma de constitution, **20**, 673.
- PULÉGONE. Synthèse et constitution probable d'un isomère, l'ortho-isopulégone (*Wallach*), **20**, 673.
- PULVIQUE (Acide). Composition, anhydride, éther méthylique, **20**, 955.
- Acide Oxy-. Compos. Propr., **20**, 954. — Ethers diméthylique, diéthylique et monoéthylique, **20**, 955.
- PURINE. Transposition moléculaire dans le groupe des purines (*E. Fischer*), **20**, 462.
- (1.7-DIMÉTHYL-2-AMINO-6-OXY- [ou 1.7-diméthylguanine]). Prépar. Propr. Azotate, sulfate, chlorhydrate, chloroplatinate, chloraurate, oxydation, **20**, 15.
- (1.7-DIMÉTHYL-6-OXY-2-CHLORO-). Prépar. Propr. Conversion en 1.7-diméthylxanthine, en 1.7-diméthylguanine, **20**, 15.
- 2.6-DIOXY-8-THIO-). Prépar. Propr. Sels, **20**, 436.
- (HYDRAZOMÉTHYL-CHLORO-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, sulfate, **20**, 338.
- (7-MÉTHYL-6-AMINO-). Voy. ADÉNINE (7-MÉTHYL-).
- (7-MÉTHYL-6-AMINO-2-CHLORO-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, azotate, chloraurate, etc., conversion en hétéroxanthine, en 7-méthyladénine, **20**, 337.
- (7-MÉTHYL-6-AMINO-2.8-DICHLORO-). Prépar. Chlorhydrate, chloraurate, chloroplatinate, **20**, 337.
- (7-MÉTHYL-6-AMINO-2.8-DIOXY-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, azotate, dérivé sodé, **20**, 337.
- (7-MÉTHYL-2-AMINO-6-OXY- [ou 7-méthylguanine]). Prépar. Propr. Sulfate, chlorhydrate, chloraurate, chloroplatinate, oxydation, **20**, 15.
- (7-MÉTHYL-6-AMINO-8-OXY-2-CHLORO-). Prépar. Chlorhydrate, azotate, sel de sodium, **20**, 337.
- (7-MÉTHYL-2.6-DIAMINO-). Préparat. Propr. Chloroplatinate, chloraurate, dérivé argentique, **20**, 338.
- (7-MÉTHYL-2.6-DICHLORO-). Prépar. Propr. Action de PCl_5 , conversion en 7-méthylxanthine, **20**, 14. — Action de l'hydrazine, **20**, 338. — Transformat. par KHS en 7-méthyl-6-thio-2-chloropurine, **20**, 435.
- (7-MÉTHYL-2.6-DITHIO-). Prépar. Propr. Sels, **20**, 436.
- (7-MÉTHYL-6-ÉTHOXY-2-CHLORO-). Prépar. Propr. Conversion en 7-méthylxanthine, **20**, 15.
- (7-MÉTHYL-2-ÉTHOXY-6-THIO-). Prépar. Propr. Sels, transformation par HCl en 7-méthyl-2-oxy-6-thiopurine, **20**, 436.
- (7-MÉTHYLHYDRAZINOCHLORO-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, sulfate, picrate, **20**, 338.
- (7-MÉTHYL-6-MÉTHYLAMINO-2-CHLORO-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, azotate, sulfate, chloraurate, etc., **20**, 338. — Transposition en diméthylguanine correspondante par la soude diluée chaude, **200**, 463.
- (7-MÉTHYL-6-OXY-). Voy. HYPOXANTHINE (7-MÉTHYL-).
- (7-MÉTHYL-6-OXY-2-CHLORO-). Prépar. Propr. Dérivé barytique, réduction, action de AzH_3 , **20**, 15.
- (7-MÉTHYL-2-OXY-6-THIO-). Préparat. Propr. Sels, réaction de la murexide, **20**, 436.
- (7-MÉTHYL-6-THIO-). Prépar. Propr. Oxydation par AzO^{H} , action de l'iode de méthyle et de la potasse, **20**, 435. — Transformat. en 7-méthyl-6-oxypurine, **20**, 436.
- (7-MÉTHYL-6-THIO-2-CHLORO-). Prépar. Propr. Sels, oxydation, dédoublement par HCl , réduction par $\text{HI} + \text{PIH}_4$, **20**, 435.
- (7-MÉTHYL-6-THIOMÉTHYL-). Prépar. Propr. Chloraurate, etc., **20**, 436.
- (7-MÉTHYL-2.6.8-TRICHLORO-). Transformation en deux méthylthiopurines isomériques, **20**, 436.
- (7-MÉTHYLTRITHIO-). Prépar. Propr. Sels, **20**, 436.
- 9-MÉTHYL-6-AMINO-2.8-DICHLORO-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, chloraurate, sulfate, réduction en 9-méthyladénine, **20**, 336.
- (9-MÉTHYL-6-AMINO-8-OXY-2-CHLORO-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, azotate, sulfate, action de POCl_3 , **20**, 336.

- (TRITHIO-). Prépr. Propr. **20**, 436.
- PYRAZINE (TRIPHÉNYLTÉTRAHYDRO-). Format. Propr. Chlorhydrate, **20**, 724.
- PYRAZOL (CAMPHYL-AZ-PHÉNYL-). Format. **20**, 574.
- (1-*p*-ÉTHOXYPHÉNYL-3-MÉTHYL-5-ACÉTOXY-). Prépr. Propr. **20**, 38.
- (1-PHÉNYL-3-MÉTHYL-5-ACÉTOXY-). Prépr., **20**, 38.
- PYRAZOL-5-CARBONIQUE (Acide CAMPHYL-AZ-PHÉNYL-). Distillation avec BaO dans une atmosphère de CO₂, **20**, 574.
- PYRAZOL-4-CARBONIQUE (Acide 1-PHÉNYL-3-MÉTHYL-). Préparat. Propr. **20**, 944.
- (Acide 1-PHÉNYL-5-MÉTHYL-). Prépr. Propr. Oxydation, **20**, 944.
- PYRAZOLIDONE (2-Phényl-3. 3-diméthyl-5-). Format. Propr., **20**, 247.
- PYRAZOLONE (MÉTHÉNYL-BIS-MÉTHYL-PHÉNYL-). Prépr. Propr., **20**, 133.
- (1-*p*-NITROPHÉNYL-3-CARBOXYL-4. *p*-NITROPHÉNYLHYDRAZONE-). Format. Sels, **20**, 354.
- (1-PHÉNYL-3-BENZYL-5-). Préparat. Propr., **20**, 222.
- (1-PHÉNYL-2-BENZYL-3-MÉTHYL-5-). Prépr. Propr., **20**, 38.
- (1-PHÉNYL-3-MÉTHYL-5-). Constitution de ses dérivés acides, **20**, 37.
- (1-PHÉNYL-3-MÉTHYL-4-ACÉTYL-5-). Prépr. Propr., **20**, 38.
- PYRIDAZINE (PHÉNYLMÉTHYLDIHYDRO-). Préparation. Propr. Chlorhydrate, **20**, 286.
- PYRIDINE. Sa distillat. avec des mélanges d'acides propionique, acétique et formique, **19**, 53. — Chal. de combustion et de formation, **19**, 613. — Action du chloranile sur la pyridine, **19**, 1008. — Electrolyse de la pyridine et ses combinaisons avec les sels métalliques (*Pincusson*), **20**, 175; (*Reitzenstein*), **20**, 176. — Phosphate, tungstate, molybdate, **20**, 175. — Constitution de l'iodobismuthate, **20**, 477. — Synthèses dans la série pyridique (*Knorrenagel* et *Fries*), **20**, 570, 571. — Dérivés pyridiques obtenus en partant de l'éther cyanacétique (*Errera*), **20**, 775, 850. — Action de PCl₅ sur la pyridine, **20**, 820; — du chlore, **20**, 821.
- 3-ACÉTACÉTYL-5. Préparat. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, chloromercureate, dioxime, **20**, 779.
- (AMINO)TRICHLORO-). Format. Propr., **20**, 45.
- DIAMINODICHLORO-). Format. Propr., **20**, 45.
- (DICHLORO-). Prépr. Propr., **20**, 820.
- (1,4-DIHYDRO-4-PHÉNYL-2,6-DI-MÉTHYL-3,5-DICYANO-). Prépar. Prop. **20**, 13.
- (αα'-DIOXY-). Format. Propr. Oxydat. à l'air en prés. de AzH₃ (*hemann*), **20**, 729. — Format. P. priét. Chlorhydrate (*Errera*), **20**, 7.
- (αβ'-DIOXY-). Prépr. Propr. Chlorhydrate, dérivé acétylé, structure oxydation (*Kudernatsch*), **20**, 7.
- (PENTACHLORO-). Prépr. Propr., **1**, 45, 821.
- (TÉTRACHLORO-). Prépr. Propr. l'isomère symétrique αα'β', **20**. — Prépr. Propr. Constitution des isomères, **20**, 821.
- (TÉTRAHYDRO-) [ou pipéridéin]. Prépr. Propr. Chal. de combustion et de formation, **19**, 616.
- (TRICHLORO-). Prépr. Propr. des isomères (*Sell* et *Dootson*), **1**, 821. — Le chlorhydrate de dichloropyridine de Keiser est en réalité une trichloropyridine, **20**, 822.
- (TRIMÉTHYL-αOXY-γ-CÉTODIHYDRO). Préparat. Propr. Phénylhydrazon, **20**, 655.
- αβγ-PYRIDINETRICARBONIQUE (Acid. Éthérification: préparation et propriétés des éthers diméthylque et diéthylque, **20**, 36. — Action de l'acide d'éthyle sur l'éther diéthylque, **20**, 37.
- PYRIDONES (AZ-ALCOYL-). Action PCl₅ sur les Az-alcoylpyridon, **20**, 603.
- PYRIDONIUM (XYLYLÈNE-BIS-). Bimure, perbromure, chloroplatinate chloraurate, **20**, 441.
- PYRIDOQUINONE. Prépr. Propr. Retraformation en αβ'-dioxypyridine, **20**, 779.
- PYRIMIDINE. Action des iodures alcalins sur les pyrimidines substituées, **20**, 730.
- PHÉNYLDIMÉTHYLANILIDO-5. Prépr. Propr. Chloroplatinate, iodhydrate azotate, **20**, 731.
- (PHÉNYLMÉTHYLANILIDO-5. Prépr. Propr. Bromhydrate, iodhydrate, dométhylate, **20**, 730. — Iodéthyrate, **20**, 731.
- (PHÉNYLMÉTHYLÉTHYLANILIDO-5. Prépr. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, iodhydrate, **20**, 731.
- PYRIMIDONE (AZ-MÉTHYLPHÉNYLMÉTHYL-). Prépr. Propr. Azotate, chloroplatinate, **20**, 731.
- PYRIPHILORONE (ÉTHYL-). Prépr. Prop. de l'éther diéthylque, **20**, 20.
- PYROCATÉCHINE. Acétals de la pyrocatechine, **19**, 761, 761. — Action dichloracétal sur la pyrocatechine disodée, **20**, 516. — Substancealogue à la pyrocatechine contenue dans les capsules surrénales, **1**

631. — Action de l'iode sur le sel de plomb de la pyrocatechine, **20**, 705. — Action de SO^2Cl^2 sur la pyrocatechine, **20**, 707.
- (CARBONATE DE). Prép. Transformation en pyrocatechinecarbonate d'éthyle, **20**, 553.
- (ETHANE-). Prép. Propr. Réactions, substitutions dans le noyau oxygéné, **19**, 508; — dans le noyau benzénique, **19**, 509.
- (ETHANE-AMINO-4-). Prép. Propr. Chlorhydrate, picrate, etc., **19**, 510.
- (ETHANE-DI-). Hydrolyse, **19**, 739.
- (ETHANE-NITRO-4-). Prép. **19**, 509.
- Constitution, **19**, 511.
- (ETHOXYÉTHANE-). Préparat. Propr. Hydrolyse par SO^2H^2 dilué, **19**, 762.
- PYROCATECHINECARBONIQUE (Acide). Ethers éthylique et amylique, anilide, *p*-phénétide, phenylhydrazide, diéthylamide, éthylènediamide dipyrocatechinecarbonique, **20**, 553. — Pipéridine, hydrazide dipyrocatechinecarbonique, hydrazide primaire et ses dérivés acétylé, benzylidénique, oxybenzylidéniques ortho et para, *p*-méthoxybenzylidénique, éthylidénique, **20**, 554.
- PYROCATECHINEDIACÉTAL. Prép. Propr. Hydrolyse par SO^2H^2 dilué, **12**, 761, 764.
- PYROGALLINE. Format. Propr. Compos. Dérivés acétylé et benzoyle, distillation avec la poudre de zinc, **20**, 786.
- PYROGALLOL. Réactions développées entre le pyrogallol et l'oxygène en prés. des alcalis (*Berthelot*), **19**, 543, 828. — Action de SO^2Cl^2 sur le pyrogallol, **20**, 708.
- PYROGÉNATION. Formation d'oxyde de carbone dans plusieurs décompositions pyrogénées, **20**, 193. — Produits de pyrogénéation de l'heptane et de l'octane, **20**, 196. — Pyrogénéation des résidus de rectification des pétroles, **20**, 263.
- PYROMUCIQUE (Acide ω-DIBROMOMÉTHYL-). Format. Propr. Bromure, **20**, 459.
- (Acide MÉTHYL-). Préparat. Propr. Chlorure, action du brome en excès, **20**, 459. — Transformat. en acide aldéhydopyromucique et en acide déhydromucique, **20**, 460.
- PYRONE (DIMÉTHOXYDIPHÉNYLTÉTRAHYDRO-). Prép. Propr. Conversion par l'anhydride acétique en cétone non saturée à chaîne ouverte: tétrabromure de la cétone, **20**, 671.
- (DIPHÉNYLTÉTRAHYDRO-). Préparat. Propr. Conversion en dibenzylidén-acétone, **20**, 200.
- PYROPHOSPHORIQUE (Acide). Action sur l'albumine cristallisée, **20**, 958.
- PYROSULFARSÉNOSULFOXYMOLYBDATES. Préparat. des sels de K, Na, Mg, Ba, **20**, 118.
- PYROTARTRIMIDE (BENZYL-). Préparat. Propr., **20**, 247.
- (ETHYL-). Prép. Propr., **20**, 247.
- (MÉTHYL-). Prép. Propr., **20**, 247.
- (PHÉNYL-). Prép. Propr., **20**, 247.
- (PROPYL-). Prép. Propr., **20**, 247.
- PYROTARTRIQUE (Acide DIÉTHOXY-). Prép. Propr. Sels de Ag, Ba, **20**, 344.
- PYRRODIAZOL (BROMODIMÉTHYLPHÉNYLOXY-). Prép. Propr., **20**, 728.
- (2.3-DIMÉTHYLNITROPHÉNYL-1.2-OXY-). Préparat. Propr. Réduction, **20**, 728.
- (2.3-DIMÉTHYL-AZ-PHÉNYL-1.2-OXY-). Prép. Propr. Réduction par H^2 , action de ClH , **20**, 728.
- PYRRODIAZOLCARBONIQUE (Acide MÉTYL-AZ-PHÉNYL-1.2-OXY-). Préparat. Propr., **20**, 728.
- PYRROL (DIHYDRODICÉTOPHÉNYL-β-NAPHTYLBENZOYL-). Préparat. Propr., **20**, 653.
- (DIHYDRODIPHÉNYLDICÉTO-). Prép. Propr., **20**, 654.
- (DIHYDRODIPHÉNYLDICÉTOACÉTYL-). Prép. Propr. Oxime, **20**, 653.
- (DIHYDRODIPHÉNYLDICÉTOBENZOYL-). Prép. Propr. Oxime, **20**, 653.
- (DIHYDRODIPHÉNYLDICÉTOCINNAMYL-). Prép. Propr., **20**, 654.
- PYRROLIDINE (DIMÉTHYL-). Prép. de l'iodométhylate, chloroplatinate, chloraurate, **20**, 601.
- (AZ-α-DIMÉTHYL-). Préparat. Propr. Chloraurate, **20**, 444.
- (AZ-4-DIMÉTHYL-). Prép. Propr. de l'iodométhylate et sa distillation avec KOH (*Euler*), **20**, 857.
- (2-MÉTHYL-). Prép. Propr. Chlorhydrate, oxalate, chloroplatinate, chloraurate, action de CH^2I , **20**, 601.
- (β-MÉTHYL-). Prép. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, action de CH^2I en prés. de KOH, **20**, 856.
- PYRROLIDYLAMMONIUM (β-MÉTHYL-AZ-DIMÉTHYL-). Prép. Propr. de l'iodure, **20**, 71.
- (MÉTHYL-AZ-TRIMÉTHYL-). Préparat. Propr., de l'iodure et son dédoublement par la potasse, **20**, 71.
- PYRROLINE (AZ-α-DIMÉTHYL-). Prép. Propr., **20**, 443. — Chlorhydrate, chloraurate, etc. Réduction par $\text{Sn} + \text{HCl}$, **20**, 444.
- (α-MÉTHYL-). Prép. Propr. Chlorhydrate, chloraurate, etc., **20**, 443.
- PYRROLONE (1.5-DIPHÉNYL-3-MÉTHYL-). Prépar., **19**, 395, 396. — Propr. Forme cristalline, **19**, 397, 397.
- (3.3.5-TRIPHÉNYL-). Formation **20**, 160.
- (3.3.5-TRIPHÉNYL-4-OXY-). Prép. Propr., **20**, 160.

- PYRUVIQUE (Acide) [ou *propanone-2-oïque*]. Sur deux réactions colorées de l'acide pyruvique produites par le nitro-prussiate de sodium, en prés. de l'ammoniaque, **19, 294**. — Condensat. avec l'acide isatique, **20, 485**; — avec l'acétone, **20, 541**; — avec la benzylidènaniline, **20, 654**.
 — (Acide ACÉTONEDI-) [ou carbonylbisméthacrylique]. Prép. Propr. de l'anhydride, sels, éther éthylique, phénylhydrazide, **20, 541**. — Action de l'amalgame de sodium sur l'anhydride, tétrabromure de l'anhydride, **20, 542**.
 — (Acide BENZYL-) [ou phényl- α -cétobutyrique]. Prép. Propr. Sels, phénylhydrazone, amide, **20, 210**. — Transformat. de l'hydrazone en éther benzylindolcarbonique, **20, 506**.
 — (Acide FURFURACOLÉINE-). Prép., **20, 390**.
 — (Acide FURFURYLIDÈNE-). Préparat. Ether éthylique, **20, 389**.
 — (Acide *o*-NITRO-*m*-MÉTHOXYPHÉNYL-). Prép. Propr. Sels, **20, 511**.
 — (Acide *p*-NITRO-*m*-MÉTHOXYPHÉNYL-). Prép. Propr. Ether éthylique, phénylhydrazone, **20, 511**.
 — (Acide *o*-NITRO-*m*-PHÉNYL-). Préparat. Propr. Phénylhydrazone, action de l'acide azotoux, oxydation par H^2O^2 et par le mélange chromique, **20, 510**.
 — (Acide PHÉNYL-). Transformat. en phénylalanine, **20, 252**.

Q

- QUINALDINE [ou α -méthylquinoléine]. Chaleurs de combustion et de formation, **19, 405**.
 — (TÉTRAHYDRO-). Chal. de combustion et de formation, **19, 405**.
 QUINALDINE- β -CARBONIQUE (Acide). Nitration de l'éther éthylique, **20, 478**. — Prép. de l'amide, **20, 479**.
 — (Acide *o*-AMINO-). Préparat. Propr., **20, 478**.
 — Acide α -AMINO-. Propr., **20, 478**.
 — Acide *o*-CHLORO-. Prép. Propr., **20, 478**.
 — Acide *o*-NITRO-. Prépar. Propr., Chlorhydrate, éther éthylique et sa réduction par le fer et l'acide acétique, **20, 478**.
 — (Acide *o*-NITRO-). Préparat. Propr., **20, 478**.
 QUINALDINEDICARBONIQUE (Acide). Synthèse en partant de l'éther acétylacétique, propriétés, **20, 486**. — Format. Propr., **20, 485**.
 QUINHYDRONES. Sur les quinhydrones mixtes (*Biltris*), **19, 38**. — Sur la constitution des quinhydrones (*Valleur*), **19, 51**.
 QUININE. Dosage des sels de quinine par le nitroprussiate de sodium, **19, 45**. — Action de l'antipyrine sur le chlorhydrate de quinine, **20, 287**. — Recherche analytique de la quinine, **20, 903**.
 QUINOLÉINE. Chal. de combustion et de formation, **19, 404**.
 — (α -ACÉTAMINO- β -*p*-NITROPHÉNYL-). Prép. Propr., **20, 777**.
 — (*o*-AMINO-). Prép. Propr. Chloroplatinate, iodométhylate, chlorométhylate, **20, 483**.
 — (α -AMINO-). Prépar. Propr. Picrate, **20, 778**.
 — (γ -AMINO-). Prép. Propr., **20, 481**. — Chlorhydrate, chloroplatinate, azotate, bichromate, iodométhylate, etc., dérivé acétylé, diazotation, **20, 482**. — Dérivés mononitré et dinitré, **20, 483**.
 — (α -AMINO- β -*p*-NITROPHÉNYL-). Préparat. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, azotate, sulfate, **20, 777**. — Conversion en β -*p*-nitrophenyl- α -carbostyryle, **20, 778**.
 — (α -AMINO- β -PHÉNYL-). Prép. Propr. Chloroplatinate, picrate, diazotation, **20, 778**.
 — (α -BENZYL- β -PHÉNYL-). Prép. Chloroplatinate, **20, 881**.
 — (β -BROMO- γ -AMINO-). Prép. Propr., **20, 482**.
 — (α -BROMO-*o*-ÉTHOXY-). Prép. Propr. Chloroplatinate, action de HCl , **180**, **20, 479**.
 — (*o*-BROMO-*o*-OXY-). Préparat. Propr., **20, 479**.
 — (γ -CHLORO-). Prép. Propr., **20, 482**.
 — (*op*-DICHLORO-). Préparat. Propr., **20, 472**.
 — ($\alpha\beta$ -DIPHÉNYL-). Format. Propr. Chloroplatinate, picrate, iodométhylate, chlorométhylate, **20, 485**.
 — (*o*-ÉTHOXY-). Action du brome, **20, 479**.
 — (*p*-ÉTHOXY-). Iodométhylate, chlorométhylate, brométhylate, chlorobenzylate, **20, 479**.
 — (γ -IODO-). Prép. Propr., **20, 482**. — Enumeration des sept isomères possibles, **20, 483**.
 — (IODO- γ -AMINO). Prép. Propr. **20, 482**. — Chloroplatinate, iodométhylate, **20, 483**.
 — (*p*-MÉTHOXY- [ou quinanisol]). Iodométhylate, chlorométhylate, **20, 479**.
 — (TÉTRAHYDRO-). Chal. de combustion et de formation, **19, 401**.
 — (TETRAMÉTHYLDIHYDRO-). Préparat. Propr. Iodhydrate, dérivé benzyle, **20, 780**.

- (TÉTRAMÉTHYLTÉTRAHYDRO-). Prépar. Propr. Picrate, combinaison avec CH^3I , **20**, 730.
- (TRIMÉTHYLDIHYDRO-). Action de CH^3I , dérivé benzoylé, **20**, 730.
- QUINOLÉINE- $\alpha\gamma$ -DICARBONIQUE (Acide). Synthèse en partant de l'acide pyruvique, **20**, 485.
- QUINOLÉINE- $\beta\gamma$ -DICARBONIQUE (Acide p - α -DIMÉTHYL-). Préparat. Propr., **20**, 885.
- (Acide α -PHÉNYL-). Prépar. Propr., **20**, 884.
- QUINOLONES (AZ-ALCOYL-). Action de PCl^5 sur les Az.-alcoylquinolones, **20**, 603.
- QUINONE [ou benzoquinone]. Chal. de combustion et de formation, **19**, 13.
- Action de l'éthanal sous l'infl. de la lumière solaire, **20**, 595; — de l'anhydride acétique en prés. de SO^4H^2 , **20**, 596.
- (ACÉTAMINO-). Prépar. Propr. Dérivé chloré, **20**, 934.
- (ANILIDOACÉTAMINO). Prépar. Propr. Réduction par $\text{SnCl}^2 + \text{HCl}$, **20**, 935.
- (ANILINOXY-). Préparat. Propr., **20**, 935.
- (DIBROMODIÉTHOXY-). Format. Propr., **20**, 716.
- (DICHLORISOAMYLAMINOXY-). Sels d'isoamylamine, de Ag, Ba, **20**, 713.
- (DICHLORODISOAMYLAMINO-). Prépar. Propr., **20**, 714.
- (TÉTRABROMO-). Action de la cyanamide en prés. de KOH, **19**, 318.
- (TETRACHLORO-). Action de la cyanamide en prés. de KOH, **19**, 938.
- QUINONES. Recherches thermochimiques sur les quinones (Valour), **19**, 13, 512. — Une réaction générale des quinones aromatiques (Blumenfeld et Friedlaender), **20**, 87. — Action du chlore sur les quinones, **20**, 401. — Nouvelle réaction des p -quinones (Mochlau), **20**, 933.
- QUINONOXIME [ou nitrosophénol]. Chal. de combustion et de formation, **19**, 515. — Format. Propr. de l'éther méthylique, **20**, 351. — Formation, **20**, 396.
- QUINONOXIMES. Recherches thermochimiques (Valour), **19**, 515. — Action du chlore sur les quinonoximes, **20**, 401.
- QUINOXALINE $\beta\gamma$ -DIPHÉNYL-). Prépar. Propr., **20**, 879.

R

RACÉMIE et RACÉMISATION. Sur la racémie partielle (Ladenburg et Cie),

- 20**, 450, 609, 897. — Racémisation du malate acide d'ammoniaque (van't Hoff et Dawson), **20**, 457. — Théorie du dédoublement des combinaisons racémiques au moyen des corps actifs (Marckwald et Chvolles), **20**, 529. — Racémisat. spontanée (Walden), **20**, 645. — Les racémiques en solution (Küster), **20**, 801.
- RADICAUX. Antimonyle-pyrocatéchine et antimonyle-pyrogallol, **19**, 210.
- Influence de la composition et de la structure des radicaux alcooliques sur quelques réactions (Wagner), **20**, 742.
- RAISINS. Phlobaphène du raisin, **19**, 583. — Dosage de l'acide malique dans les raisins, **19**, 585. — Développement progressif de la grappe de raisin (A. Girard et Lindet), **19**, 585. — Présence naturelle de grandes proportions de KCl et de NaCl dans le jus des raisins des régions salées de l'Oranie (Bonjean), **19**, 719, 800.
- Mat. colorante des raisins rouges (Sostegni), **20**, 365.
- RAMALIQUE (Acide). Extract. Prop. Sel de K, **20**, 951.
- RANGIFORMIQUE (Acide). Composition Propr. Constitution, **20**, 953.
- RAPPORTS. Rapport de la commission des finances et comptes de l'exercice 1897, **19**, I-XII.
- RÉACTIFS. Réactif molybdique (Meilère), **19**, 45. — Nouveau réactif de la cellulose (Mangin), **19**, 943. — L'acide benzènesulfonique comme réactif (Hinsberg), **20**, 145. — L'acétylène comme réactif en analyse quantitative (Soederbaum), **20**, 246. — Sur la liqueur de Fehling (Gerock), **20**, 355; (Siegfried), **20**, 356; (Riegler), **20**, 493.
- RÉACTIONS. Sur les causes accidentelles d'irréversibilité dans les réactions chimiques (Colson), **19**, 5, 193. — Réaction colorée sensible de l'éthanol, **19**, 52. — Réactions servant à déceler la sophistication des huiles d'olive, **19**, 89. — Réaction servant à caractériser la fonction aldéhydique ou cétonique, **19**, 134. — Application du vide à la réaction Friedel et Crafts dans la préparation des cétones et des aldéhydes arom. (Verley), **19**, 137. — Faits nouveaux relatifs à la réaction Friedel et Crafts (Gardner), **19**, 159. — Réaction différentielle des créosotes et gaïacols, **19**, 191. — Réaction particulière aux orthophénols (Causse), **19**, 201. — Sur deux réactions colorées de l'acide pyruvique (Simon), **19**, 294. — Réaction colorée caractéristique de l'éthanal (Simon), **19**, 297. — Réaction colorée nouvelle de

- la phénylhydrazine (*Simon*), **19**, 299.
 — Réaction générale des carbures éthéniques (*Denigès*), **19**, 494. — Influence de la températ. sur les réactions chimiques (*Colson*) **19**, 668. — Nouvelle réaction des alcools tertiaires et de leurs éthers (*Denigès*), **19**, 751. — Réactions des cétones grasses avec le sulfate mercurique, **19**, 755, 939. — Réactions colorées de l'huile de sésame, **20**, 64. — Réaction générale des quinones aromatiques, **20**, 87. — Réactions d'enchaînement (*Bischoff*), **20**, 78, 92, 598. — Réaction générale des α -aminoacides du type $R.CH(AzH^+).CO^+H$, **20**, 213. — Les réactions par double décomposition, par condensation, addition, transposition moléculaire, etc., expliquées par le principe des dissociations préalables (*Nef*), **20**, 369 à 377. — Réaction de Perkin, **20**, 377. — Réaction délicate pour déceler la présence des matières azoïques jaunes (*Geisler*), **20**, 492. — Capacité réactionnelle des sels d'ammonium organiques (*Tafel*), **20**, 665, 769. — Infl. de la compos. et de la structure des radicaux alcooliques sur quelques réactions (*Wagner*), **20**, 742. — Sur la réaction de Simon pour la recherche de la phénylhydrazine (*Rimini*), **20**, 875.
 Voy. aussi VITESSE DES RÉACTIONS.
- RÉDUCTION.** Réduction de l'acide carbonique par l'hydruure de palladium (*Bach*), **19**, 314; **20**, 743; — par le magnésium platine (*Lieben*), **20**, 274, 742. — Réduction des $\alpha\beta$ -cétones non saturées, **20**, 7. — Réduction de l'acide sulfurique en acide sulfhydrique (*Donath*), **20**, 452. — Réduction des cétones aromatiques par le sodium et l'alcool, **20**, 762.
- RÉFRACTION.** Réfraction atomique des métaux dans les carbonyles métalliques (*Ferreira da Silva*), **19**, 441. — Réfraction et dispersion de quelques dérivés du camphre (*Haller et Muller*), **19**, 739. — Réfraction et dispersion molécul. de solutions salines très étendues en tenant compte de la dissociation (*Dijken*), **20**, 3. — Indices de réfraction des hydrocarbures du pétrole et de leurs dérivés chlorés, **20**, 336. — Réfraction et dispersion du silicium dans ses combinaisons, **20**, 377. — Réfraction de quelques gaz, **20**, 418. — Réfraction molécul. des acides et des sels dissous (*Gladstone et Hibbert*), **20**, 450. — Réfraction des carbonyles métalliques, *Nasini*, **20**, 577. — Réfraction de l'air, de l'oxygène, de l'azote, de l'argon, de l'hydrogène et de l'hélium (*Ramsay et Travers*), **20**, 577. — Réfraction atomique de l'azote dans une série de ses dérivés, *Brühl*, **20**, 643, 644.
- RÉSINE DE GAÏAC.** Principes immédiats de cette résine, **20**, 785, 786.
 — DE MÊLEZE. Principes constitutifs, **20**, 61.
 — DE PIN NOIR. Extract. Propr. Comp. et dérivés du pinorésinol, **20**, 61.
 — DE SAPIN. Séparation en résines α et β et leurs principes constitutifs, **20**, 61.
- RÉSINES.** Substance résineuse du jus de betteraves, **20**, 636.
- RÉSORCINE.** Action de $SeCl_4$ sur la résorcine, **20**, 224. — Action de $TeCl_4$, **20**, 225.
 — (BROMODINITRO-). Format. Propr. Dérivé barytique, **20**, 470.
 — (CARBONATE DE). Prépar. Propr. Action de la pipéridine, **20**, 554.
 — (M-MÉTHYLDIHYDRO-). Propriétés de sa phényluréthane, **20**, 52.
- RÉSORCINECARBONIQUE.** Acide. Pipéridide et dipipéridide, **20**, 554.
- RÉTAMINE.** Poids moléculaire, bromhydrate, iodhydrate, sulfate, **19**, 59.
- RÉTÉNEQUINONE.** Chal. de combustion et de formation, **19**, 514.
- RHAMNITE (DIMÉTHYLENE-).** Prépar. Prop. Monobenzoate, **20**, 12, 326.
- RHAMNONIQUE (Acide).** Dérivé méthylénique de la lactone rhamnonique, **20**, 12, 326. — Méthylène rhamnonate de sodium, **20**, 327.
- RHIZOCARPIQUE (Acide).** Origine, composition, **20**, 608, 957.
- RHIZONIQUE (Acide).** Compos. Prop. Dédoublement par l'eau de baryte, **20**, 608.
- RHODAMINE DIPHÉNYL-.** Prépar. Prop. **20**, 942.
- RHODINOL.** Polemique au sujet de la dénomination de cet alcool, *Pouca*, **20**, 357, 489; *Bertram et Gabelmeister*, **20**, 488, 828; *Bouvenot*, **20**, 489 [en note]. — Préparation de quelques éthers et d'un pseudo-éther du rhodinol, *E. Erdmann*, **20**, 828.
- RHODIUM.** Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins de rhodium, *Joly*, **19**, 4031.
- RICHINE.** Extraction, propriétés et réactions diverses, **20**, 111.
- ROCELLINE.** Origine, propriétés, **20**, 952.
- ROCELLIQUE (Acide).** Propr. Sels de K, Ca, **20**, 952.
 — Acide Oxy-. Propr. Anhydride, sel de Ba, **20**, 952.
- ROCHES.** Gaz occlus dans les roches cristallisées, *Tilden*, **20**, 66.
- ROSAMINE (2,5-DICHLORO-).** Prépar. Prop. Azotate, sulfate, carbinol, **20**, 340.

ROSINDULINE (NITRO-). Prép. Structure, **20**, 173. — Chlorhydrate, **20**, 174.
 — (PHÉNYL-). Action du bromure de méthyle, **20**, 719.
 ROSINDULINES. Relations entre les safranines, les rosindulines et les isorosindulines (Fischer et Hepp), **20**, 717.
 RUBAMIDIDE. Format. Prop. **20**, 164.
 RUBIDIUM. (AZOTURE DE). Prép. Prop., **20**, 535.
 — (FLUOPHOSPHATE DE). Prép. Prop., **20**, 499.
 — (FLUOSULFATE DE). Prép. Prop., **20**, 499.
 RUTHÉNOCYANURES. Quelques nouveaux ruthénocyanures, **20**, 383.

S

SACCHARINE (MÉTHYLENE, [ou triméthylènedisaccharine?]). Prép. Prop., **20**, 12, 327.
 SACCHAROSE. Recherche et dosage du saccharose dans le vin (Borntraeger), **20**, 258, 433. — Prétendue formation d'humine par l'oxydation permanganique du saccharose, **20**, 363.
 — Présence du saccharose dans la manne de l'alhagi camelorum, **20**, 416. — Sur les lécithines du sucre de canne, **20**, 460. — Composés amidés renfermés dans le sucre de canne, **20**, 460.
 SAFRANINES. Relations entre les safranines, les isorosindulines et les rosindulines (Fischer et Hepp), **20**, 717.
 SAFRANOL. Action de PCl_5 sur le safranol, **20**, 718.
 SALICYLATES. Salicylates doubles de métal et d'antipyrine, **19**, 128.
 SALICYLIQUE. Acide ACÉTYL-.. Prép. Prop. Sels de Na, K, Am, Ba, **20**, 87.
 SALICYLIQUE. Aldéhyde. Condensation avec le diacétonitrile, en prés. d'acide acétique, **20**, 13; — avec les amides acides, **20**, 763.
 — (Aldéhyde DIODO-..). Prép. Prop. Phénylhydrazone, oxime, condensation avec l'aniline et avec la *p*-toluidine, **20**, 859.
 SALIGÉNINE (DIODO-..). Prépar. Prop., **20**, 859.
 — (IODO-..). Prép. Prop., **20**, 859.
 SALOL. Voy. PHÉNYLE SALICYLATE DE.
 SALOL-O-PHOSPHINIQUE. Acide. Prép. Prop. Dédoublement par l'eau bouillante, par HCl , par les alcalis; sels de Ag, de Pb, d'aniline, éthers diéthylrique et diphenylique, dianilide, di-*p*-toluide, diphenylhydrazide, dérivé oxyphosphazotique, **20**, 927.

SANG. Dosage de petites quantités de CO dans le sang normal, **19**, 544. — Richesse du sang en hémoglobine aux grandes altitudes, **20**, 627. — Observations sur la sédimentation spontanée du sang, **20**, 629. — Analyse quantitative du sang, **20**, 800.
 SANTONEUX (Acide). Condensation avec le chlorure de diazobenzène, **20**, 830.
 — (Acide DIAZO-). Voy. DIAZOSANTONEUX (Acide).
 SAVEUR. Relation entre la saveur des acides et leur degré de dissociation (Richards), **20**, 507. — Relation entre la saveur et l'affinité des acides (Kastle), **20**, 690.
 SAVONS. Analyse de divers savons, **20**, 270.
 α -SCYMNOL. Prép. Prop. Compos. Dérivé sulfoconjugué, **20**, 686.
 β -SCYMNOL. Prép. Prop. Compos. Dérivé sulfoconjugué, **20**, 686.
 SÉLÉNIQUE. (Acide). Mode de prépar., **19**, 1029.
 SÉLENIUM. Son dosage en prés. d'un excès de cuivre, **20**, 4. — Dérivés organiques du sélénium, **20**, 223.
 — (CHLORURES DE). Action de SeCl_4 et de SeCl_5 sur les éthers-oxydes du naphthol, sur les phénols et sur les cétones, **20**, 223.
 SELS. Combinaisons des sels métalliques avec les bases homologues de l'aniline, etc., **19**, 38. — Echanges moléculaires entre sels solubles pouvant donner d'autres sels solubles à l'état de pureté, **19**, 132. — Action des sulfites alcalins sur les sels chromiques, **19**, 168. — Action du sulfate de calcium sur quelques sels haloïdes alcalins, **19**, 409. — Combinaisons de l'aniline avec divers sels oxygénés, **19**, 411. — Action de la lumière sur divers sels métalliques (Berthelot), **19**, 1021. — Poids molécul. des sels inorganiques (Werner), **20**, 115. — Combinaisons de carbures d'hydrogène avec les sels métalliques, **20**, 122. — Combinaisons des sels métalliques avec la pyridine, **20**, 175, 176. — Cristallisation fractionnée des sels, **20**, 381.
 SELS COMPLEXES. Carbonate double de soude et de protoxyde de chrome, **19**, 107. — Oxalonitrate de plomb normal, **19**, 213. — Sels mixtes halogénés du plomb (Thomson), **19**, 482, 488, 598. — Carbonates doubles de potasse et de protoxyde de chrome, **19**, 552; — de magnésie et de protoxyde de chrome, **19**, 551. — Bromures d'argent ammoniacaux, **19**, 671. — Passage des chloroplatinites aux platooxalates (Vesce), **19**, 877. — Tungstate

— tungstolithique (*Hallopeau*), **19**, 954. — Paratungstate de K et de Mg, de K et de Mn (*Hallopeau*, **19**, 955. — Application des lois de l'équilibre chimique à des sels complexes, **20**, 2. — Combinaisons doubles formées par les sels halogènes du mercure, **20**, 116. — Arsénomolybdates sulfurés, **20**, 117. — Pyrosulfarséno-sulfoxy-molybdates, méta-sulfarséno-sulfoxy-molybdates, **20**, 118. — Sulfatimonites et sulfarsénites (*Pouget*), **19**, 32, 670, 936; (*Sommerland*), **20**, 118. — Sulfomolybdates, **20**, 118. — Ruthénocyanures et ferrocyanures doubles, **20**, 383. — Electrolyse de quelques fluosels et fluoxysels, **20**, 424. — Dicarbone de carbonate de cobaltotétramine, **20**, 426. — Rapport entre la couleur et la structure des sels doubles halogènes (*Kournakoff*), **20**, 453. — Etude des mélanges des sels halogénés du plomb (*Herty* et *Boggs*), **20**, 431. — Fluosulfates et fluophosphates de potassium et de rubidium, **20**, 499. — Carbonates doubles (*Reynolds*), **20**, 531. — Chlorure ammoniacomanganique, **20**, 536. — Solubilité et décomposition des sels doubles dans l'eau (*Rimbach*), **20**, 641. — Sels doubles renfermant du sélénium, **20**, 738. — Chlorure et sulfate cupro-ammoniques, **20**, 836.

SEMENCES. Voy. GRAINES.

SEMICARBAZIDE [ou carbamate d'hydrazine]. Condensation avec les β -dicétones (*Bouveault*), **19**, 77. — Oxydation des semicarbazides par FeCl^3 en prés. des aldehydes aromatiques, **20**, 726.

— (ACÉTYL-). Prép. Propr. **20**, 445.

— (BENZOYL-). Prép. Propr. **20**, 446.

— (BROMOTOLYL-). Prép. Propr. **20**, 408.

— (DIFORMYL-). Prép. Propr. Conversion en 3-oxy-1,2,4-triazol, **20**, 445.

— (ISOCYTYRYL-). Prép. Propr. **20**, 446.

— (*m*-NITROPHÉNYL-). Prépar. Propr. Dérivé benzoylé, **20**, 727.

— (*p*-TOLYL-). Prép. Propr. Dérivés acétylé et benzoylé, oxydation par FeCl^3 en prés. de benzaldehyde, **20**, 726.

SEMICARBAZONES. Semicarbazones des cétones cycliques, **20**, 127.

SEMIIDINES. Recherches sur les transpositions semidiniques, **20**, 565.

SÉSAMINE. Extract. Propr. Composit. Dérivés nitres, **20**, 64.

SEQUITERÉNES. Caryophyllène retiré de l'essence de girofle, **20**, 58.

SILICATES. Nouveau procédé d'analyse des silicates (*Leclercq*), **19**, 190. —

Points de congélation et conductibilité électr. des silicates alcalins, **20**, 384.

SILICIUM. Spectres de dissociation des sels fondus contenant du silicium (*de Gramont*), **19**, 551. — Réfraction et dispersion du silicium dans ses combinaisons (*Abati*), **20**, 377.

SILICIURES. Nouveau silicure de chrome SiCr^3 , **19**, 334. — Action du soufre sur les siliciures, **20**, 546.

SITOSTÈNE. Format. Propr. Dibromure, **20**, 59.

SITOSTÉRINE. Extraction, **20**, 58. — Propr. Dibromure, acétate, propionate, éther chlorhydrique, **20**, 59.

SODIUM. Action sur l'acétylène, **19**, 114. — Formation de sodium métallique au moyen du peroxyde de sodium, **20**, 382. — Dosage volumétrique du sodium (*Fenton*), **20**, 429.

— (ALUMINATE DE). Action de CO^2 sur ce sel (*Day*), **20**, 534.

— (AZOTATE DE). Présence dans ce sel de traces de perchlorate de sodium (*van Beukeleveen*), **19**, 863; (*Pasqualini*), **20**, 429; dosage de ce perchlorate (*Blattner* et *Brasseur*), **19**, 539.

— (AZOTURE DE). Prépar. Propr. **20**, 535.

— (BENZOCAPÉATE DE). Formation, **20**, 544.

— (BROMOMALÉATE DE). Recherches sur le sel acide, **20**, 316.

— (CARBURE DE). Mode de préparat. (*Matignon*), **19**, 114; (*Moissan*), **19**, 868. — Sa décomposit. par la chaleur (*Moissan*), **19**, 868.

— (DINITROSTILBÉNÉDISULFONATE DE). Formule moléculaire, **19**, 710.

— MÉTASULFATIMONITE DE. Prépar. Propr. **19**, 670.

— NITROPHÉNATES DE. Action de CO^2 sur les nitrophénates ortho, meta, para, **19**, 688 à 802.

— NITROPRUSSIATE DE. Son emploi pour le dosage des sels de quinine, **19**, 45. — Reactions colorées avec l'acide pyruvique, **19**, 294; — avec l'ethanal, **19**, 297; — avec la phénylhydrazine, **19**, 209.

— ORTHOVANADATE DE. Action de H^2S au rouge, **20**, 586.

— (OXALATE DE). Emploi du sel neutre dans les analyses volumétriques, **20**, 455.

— (*m*-OXYBENZOATE DE). Chal. de dissolution, de neutralisation et de formation, **19**, 251.

— (*p*-OXYBENZOATE DE). Chal. de dissolution, de neutralisation et de formation, **19**, 251.

— (OXYDES DE). Prépar. Propr. de quelques oxydes de sodium (*de Forcrand*), **19**, 1023. — Etude thermique du sous-oxyde et du peroxyde, **19**, 1023. — Action du carbone et du carbure de calcium sur le peroxyde, **20**, 332. — Emploi du peroxyde de sodium dans l'analyse chimique (*Glaser*), **20**, 431. — Action du peroxyde de Na sur les acides du soufre et de l'iode, **20**, 898.

— PERCHLORATE DE. Présence de traces de ce sel dans le salpêtre (*van Beukcleveen*), **19**, 803; (*Pasqualini*), **20**, 429. — Dosage de ce perchlorate, **19**, 539.

— (PYROVANADATE DE). Action de H²S au rouge, **20**, 586.

— (SULFANTIMONITE DE) NORMAL. Prépar. Propr. **19**, 670.

SOL. Voy. TERRE VÉGÉTALE.

SOLIDIFICATION. Sur la vitesse de solidification, **20**, 451.

SOLUBILITÉS. Solubilité dans l'eau du phosphate tricalcique et de l'apatite (*Joffe*), **19**, 372. — Solubilité des hydrates du platinocyanure de magnésium, **20**, 309; — du gaz ammoniac dans l'eau (*Mallet*), **20**, 421; — de l'acide iodo-stanneux [ou iodhydrate d'iodure stanneux] dans l'acide iodhydrique, **20**, 425; — de l'iodure stanneux dans l'eau et dans l'acide iodhydrique, **20**, 426. — Expériences sur la solubilité de divers sels alcalins dans les mélanges d'eau avec l'alcool et l'acétone (*Taylor*), **20**, 583. — Influence de l'acide acétique sur les solubilités mutuelles du benzène et de l'eau (*Waldel*), **20**, 591. — Solubilité des sels doubles dans l'eau (*Rimbach*), **20**, 641.

SOLUTIONS. Solutions à concentration invariable, **20**, 2. — Constantes diélectriques des solutions étendues, **20**, 3. — Loi de Dalton appliquée aux solutions (*Wildermann*), **20**, 449. — Théorie des hydrates appliquée aux solutions (*Flavitzky*), **20**, 452. — Théorie des solutions (*Pawlewski*), **20**, 529. — Relation entre les chal. de dissolution, la solubilité et le degré de dissociation (*Goldschmidt*), **20**, 582. — Tension des solutions concentrées d'acide chlorhydrique, **20**, 582. — Solution des silicates alcalins, **20**, 584. — Solutions solides de benzène dans le phénol (*Bruni*), **20**, 833. — Solutions solides de pyridine et de pipéridine dans le benzène, **20**, 833. — Solutions solides entre composés à chaîne ouverte, **20**, 833, 834. — Voy. aussi DISSOLUTION.

SORBITE. Transformation de la sorbite en sorbose par le mycoderma vini (*Matrot*), **19**, 159. — Action de la fleur de vin [*saccharomyces vini*] sur la sorbite (*Bertrand*), **19**, 302.

SORBOSE. Formation par l'oxydat. de la sorbite au moyen du mycoderma vini (*Matrot*), **19**, 159. — La fleur de vin détruit la sorbite sans donner naissance au sorbose (*Bertrand*), **19**, 303.

SOUFRE. Spectres de dissociation des sels fondus contenant du soufre (*de Gramont*), **19**, 54. — Dosage du soufre dans la houille, **20**, 69. — Détermination du soufre dans le gaz d'éclairage (*Longi*), **20**, 433. — Action du soufre sur les siliciures (*de Chalmot*), **20**, 586. — Action de MnO²K et de peroxyde de sodium sur les acides du soufre, **20**, 898. — Cas spéciaux de dosage du soufre (*Longi* et *Bonavia*), **20**, 902.

— (CHLORURES DE). Action des chlorures de soufre sur les amines aromatiques (*Edinger*), **20**, 89, 472. — Action du protochlorure de soufre sur les sulfures et arséniures métalliques, **20**, 900.

SPECTRALES (Recherches). Etude des spectres des différents composés des didymes par réflexion (*Urbain*), **19**, 6. — Dédoublément de la bande fondamentale des chlorophylles (*Etard*), **19**, 40. — Spectres de dissociation des sels fondus contenant divers métalloïdes (*de Gramont*): soufre, **19**, 54; phosphore, **19**, 57; composés phosphoreux solides, **19**, 58; carbone, **19**, 548; silicium, **19**, 551. — Analyse spectrale des corps non conducteurs par l'emploi de sels fondus servant de dissolvant igné (*de Gramont*), **19**, 742. — Spectre d'absorption du néodyme et du praséodyme (*Boudouard*), **19**, 383. — Spectre du néodyme (*Demarcqy*), **19**, 934. — Spectroscopie sans prismes ni réseaux (*Michelson*), **20**, 588.

SQUAMARIQUE (Acide). Extraction, propriétés, **20**, 182.

STANNEUX (Iodure). Préparation de l'iodhydrate d'iodure stanneux [ou acide iodustanneux] et sa solubilité dans IH (*Young*), **20**, 425. — Solubilité de l'iodure stanneux dans l'eau et dans l'acide iodhydrique, **20**, 426.

STANNIQUE (Acide). Sur les acides métastannique et stannique (*Engel*), **19**, 30, 95.

STÉARIQUE (Acide Oxy-). Préparat. par l'action de l'acide sulfurique

- sur l'acide élaïdique, propriétés, **20**, 848.
- STERCORINE. La coprostérine de Bondzynski et Humnicki est identique avec la stercorine (Flinz), **20**, 628. — Sur le composé dit stercorine (Bondzynski et Humnicki), **20**, 685.
- STÉRÉO-ISOMÉRIE. Acides diisopropylhexénedioïques stéréo-isomériques, **19**, 199. — Oximes stéréo-isomériques α et β de l'acétylpentaméthylcyclopentène, **20**, 8. — Acides chlorobromosucciniques stéréo-isomériques, **20**, 206. — Oximes stéréo-isomériques de l'hexahydrobenzophénone, **20**, 253. — Acides oxycamphoroniques stéréo-isomériques, **20**, 319. — Stéréochimie des composés carbonés non saturés, **20**, 458. — Acides α -méthylcinnamiques stéréo-isomériques, **20**, 514. — Equilibres des stéréo-isomères (Bancroft), **20**, 579. — Mésityloximes stéréo-isomériques, **20**, 659. — Pinolglycols stéréo-isomériques (?), **20**, 890. — Acides pentaméthylénedicarboniques-1,3 stéréo-isomériques, **20**, 912. — Voy. aussi ISOMÉRIE.
- STIBINE (TRIANISYL-). Prépar. Propr. Chloromercurate, dichlorure, dibromure, diiodure, azolate, oxyde, etc. **20**, 226.
- (TRIPHÉNÉTHYL-). Prépar. Propr. Chloromercurate, dichlorure, dibromure, diiodure, azolate, **20**, 226.
- STILBÈNE [ou *diphényl-1,2-éthène*]. Mode de formation (Walther), **20**, 464. — Points de fusion et de solidification des deux modifications du bichlorure de stilbène, **20**, 580.
- (*o*- α -DUCYANO-). Prépar. Propr. **20**, 724.
- STILBÈNE-*oo*-DISULFONIQUE (Acide *pp*-DINITRO-). Prépar. Propr. **20**, 250.
- STRONTIUM (AZOTURE DE). Prépar. Propr. **20**, 585.
- SULFURE DE. Couleur et phosphorescence, **19**, 32. — Obtention du SrS au moyen de H_2S et de SrO ou de CO_2Sr , **19**, 94. — Durée du pouvoir phosphorescent de SrS , **19**, 194. — Sur la production de SrS phosphorescent, **19**, 195. — Sur les propriétés de SrS phosphorescent, **19**, 365. — Mélanges phosphorescents formés par SrS , **19**, 336. — Composition des sulfures de strontium phosphorescents (Mourelo), **19**, 1030.
- STROPHANTINE. Prépar. Composit. Oxydation par MnO_4K , action des alcalis, bromures, oxydation par Br en liquide alcaline (Feist), **20**, 608. — Préparat. Propr. Composit. (Kohn et Kulisch), **20**, 947.
- STROPHANTUS. Extract. Prop. Thoms **20**, 558. — Purificat. Composit. Hydrolyse (Kohn et Kulisch), **20**, 606, 947. — Propr. Composit. Hydrolyse par HCl (Feist), **20**, 607. — (ACÉTYL-). Propr. Composit. **20**, 947.
- STYROLÈNE [ou *phényléthène*]. Voy. CINNAMÈNE.
- SUBÉRANECARBONIQUE (Acide CHLORO-). Prépar. Transform. par les alcalis en acide subérènegarbonique, **20**, 507.
- (Acide Oxy-) [ou *oxy-1-cycloheptaneméthylolique-1*]. Prépar. Action de HCl concentré, **20**, 507.
- SUBÉRÈNECARBONIQUE (Acide [ou Δ -cycloheptèneméthylolique-1]). Prépar. Propr. Son analogie avec l'acide Δ ,4-éthyl-cyclopentènegarbonique, **20**, 507.
- SUBÉRIQUE (Acide DIOXY-) [ou *octanol-2,7-dioïque*]. Prépar. Propr. Sels de Ca , Ag , oxydation par PbO_2 , **20**, 408.
- SUCCINIQUE (Acide [ou *butanedioïque*]). Éthérification, **19**, 388. — Acides succiniques substitués (Auwers), **20**, 203.
- (Acide BIDÉCYL- SYMÉTR. Prépar. Propr. des deux isomères, **20**, 206.
- Acide CHLOROBROMO-. Prépar. Propr. des deux acides stéréo-isomères, **20**, 206.
- (Acide DIBROMO-. Sur les acides dibromosucciniques Lossen, **20**, 314. — Décomposit. des dibromosuccinates neutres par l'eau Reisch, **20**, 315.
- (Acide 2,2-DIMETHYL-). Préparation et éthérification (Blaise), **19**, 210, 387. — Réduction de l'anhydride par l'amalgame de sodium, **19**, 419. — Présence de l'acide parmi les produits de l'oxydat. permanganique de l'icnone (Tiemann), **19**, 849.
- Acide FURFURANE-. Prépar. Propr. **20**, 660. — Ethers méthylolique et éthylique, anile, dédoublement par la chaleur, **20**, 661.
- (Acide ISOBUTYL- [ou *méthyl-2-hexanoïque méthylolique-1*]). Prépar. Propr. Dérivé anilide, **20**, 224, 341.
- (Acide ISOPROPYL-). Prépar. Propr. **20**, 205.
- (Acide MÉTHYL-). Etude thermochimique (Massol), **19**, 828.
- (Acide MÉTHYLETHYL-). Prépar. Propr. Sels et dérivés divers des deux isomères symétriques, **20**, 204. — Prépar. Propr. et dérivés divers de l'isomère asymétrique, **20**, 205.

- SUCRES.** Dosage gravimétrique des sucres et du maltose en particulier au moyen de la liqueur de Fehling, **19**, 45. — Identité du caroubinose avec le *d*-mannose, **19**, 48. — Le sucre extrait de l'écorce d'oranges fraîches est le mannose (Flatou et Labbé, **19**, 408. — Préparation biologique du lévulose au moyen de la mannite, **19**, 938. — Sucre diabétique thermooptique, positif et négatif (Landolph), **19**, 942. — Action de la bactérie du sorbose sur les sucres aldéhydiques (Bertrand), **19**, 947, 999. — Dédoublément du galactose, **20**, 289. — Sucre réducteur contenu dans treize variétés de maïs, **20**, 368. — Nouvelle méthode de dosage des sucres qui réduisent la liqueur de Fehling (Riegler), **20**, 493. — Détermination du sucre et essai polarimétrique des vins doux (Borntraeger), **20**, 493. — Voy. aussi GLUCOSE, SACCCHAROSE, etc.
- SUINT.** Production d'acides gras volatils au moyen des eaux de désuintage des laines, **19**, 941. — Composition du suint (Darmstaedter et Lifschütz), **20**, 350; séparation des alcools obtenus dans la saponification du suint, **20**, 683. — Sur les éléments constitutifs du suint (Schulze), **20**, 684. — Absence de l'azote dans le suint (Darmstaedter et Lifschütz), **20**, 895. — Présence de l'azote dans le suint (Lidof), **20**, 895.
- SULFAMIQUE (Acide).** Voy. AMINOSULFONIQUE (Acide).
- SULFANILIQUE (Acide).** Action sur le chloranile en présence de potasse, **19**, 575.
- SULFANTIMONITES.** Recherches sur les sulfantimonites d'argent (Pouget), **19**, 32; (Sommertand), **20**, 118. — Sulfantimonites alcalins, **19**, 670. — Sulfantimonites alcalino-terreux (Pouget), **19**, 936.
- SULFARSÉNITES.** Sulfarsénite d'argent, **20**, 118; — de thallium, **20**, 120.
- SULFITES (ALCOYL).** Propriétés générales, instabilité, constitution hypothétique, **20**, 505.
- SULFOMOLYBDATES.** Modes de prépar., **20**, 118.
- SULFONALS.** Sulfonals des cétones cycliques, **20**, 393.
- SULFONATION.** Sulfonation du camphre, **19**, 120; — de la benzophenone et du diphenylméthane, **20**, 813.
- SULFONES.** Procédé pour reconnaître les sulfones non saturés; produits d'addition que les sulfones de la série allylique donnent avec les halogènes et les hydracides, **20**, 17.
- 17.** — Action du sulfure et du sulfhydrate de potassium sur les dérivés dibromés des sulfones, **20**, 465.
- SULFONIQUES (Acides).** Formation d'acides sulfoconjugués, **19**, 21. — Dérivés sulfonés du camphre, **19**, 120. — Dérivé sulfonique du benzylcamphre, **19**, 741. — Acides sulfoniques de la série grasse, **20**, 196. — Décomposition des éthers des acides sulfoniques par l'eau, par les acides et par les sels, **20**, 221. — Dérivés sulfoniques du leucodérivé du tétraméthylidiamino-2,5-dichlorotriphénylméthane, **20**, 341. — Dérivés sulfoniques de la camphorone, de l'isophorone et de l'oxyde de méstylyle, **20**, 361, 362. — Énergie de quelques acides sulfoniques du toluène et du xylène, **20**, 391. — Prépar. Propr. Sels d'un acide sulfonique obtenu par l'action de SO_3H^2 sur le gaz d'éclairage, **20**, 490.
- SULFURÉS (Composés).** Composés sulfurés contenus dans le naphte de Grosnyi, **20**, 144.
- SULFURES MÉTALLIQUES.** Action du protochlorure de soufre sur les sulfures métalliques, **20**, 900.
- SULFUREUX (Acide).** Sa réduction en acide sulfhydrique, **20**, 452.
- SULFURIQUE (Acide).** Réaction de l'hydrogène sur SO_3H^2 , **19**, 92. — Réaction directe de SO_3H^2 sur le mercure à la températ. ordinaire, **19**, 93. — Dosage volumétr. de SO_3H^2 combiné (Marboulin et Molinié), **19**, 713, 714. — Détermination de SO_3H^2 dans le vin et dans le vinaigre (Bimbi), **20**, 575. — Origine des traces de SO_3H^2 contenues dans la cendre d'os, **20**, 609.
- SULFURYLE (CHLORURE DE).** Action sur les phénols et leurs éthers, **20**, 705; — sur les polyphénols, **20**, 707; — sur les éthers-oxydes des phénols, **20**, 708.
- SUPERPHOSPHATES.** Dosage de l'acide phosphorique dans les superphosphates (Vignon), **19**, 832, 860. — L'analyse des superphosphates (Zecchini), **20**, 903.
- SURSATURATION.** Sa dépendance de la forme cristalline (Nicol), **20**, 305.
- SYLVANE [ou α -méthylfurfurane].** Extraction du goudron de hêtre, propriétés, dédoublement en aldéhyde lévulique, **20**, 285.
- SYNTHÈSES.** Synthèse de la vanilline (Bouveault), **19**, 75; — de l'acide térébique (Blaise), **19**, 275; — de l'acide camphoronique inactif (Perkin et Thorpe), **19**, 288; **20**, 139. — Synthèse du glyco-colle (Auger), **19**, 994; (Bourcot), **19**, 994, 1006;

— de l'hétéroxanthine et de la paraxanthine (*E. Fischer*), **20**, 14; — des acides alcoyloxyphthaliques (*Fritsch*), **20**, 23; — de l'isoprène (*Euler*), **20**, 71, 856; — de la coumarine et de ses dérivés (*Stoermer*), **20**, 84, 86. — Synthèses de combinaisons cycliques par l'éther oxalique, **20**, 138. — Nouv. synthèse totale de la glycérine et de la dioxycétone (*Piloty*), **20**, 198. — Synthèse de l'éther diéthylique de l'hexanediol-1.6., **20**, 199. — Pré-tendue synthèse de la xanthine à partir de l'acide cyanhydrique (*E. Fischer*), **20**, 219. — Nouv. synthèse de la tyrosine, **20**, 253. — Synthèses effectuées avec l'éther chlorofumarique (*Backh*), **20**, 279; (*Wolf*), **20**, 914. — Essais de synthèse de l'acide camphorique (*Bentley et Perkin*), **20**, 299. — Synthèse d'un isomère de l'acide camphorique (*Schryver*), **20**, 318. — Nouvelle synthèse de l'acide citrique, **20**, 319. — Synthèse de combinaisons azotées à l'aide de l'oxyde azotique, **20**, 331. — Nouv. synthèse de l'adénine et de ses dérivés méthylés (*E. Fischer*), **20**, 336. — Synthèse de dérivés du β -naphtindol, **20**, 403; — de la diphenylhydantoïne, **20**, 463; — de la flavone et de ses dérivés, **20**, 520, 521; — des éthers alcoylidénacétylacétiques, **20**, 539. — Synthèses dans la série pyridique, **20**, 570, 571. — Synthèse d'une phosphazine, **20**, 594. — Synthèse d'aldéhydes aromatiques, **20**, 595. — Nouv. synthèse de la phloroglucine, **20**, 758. — Synthèse du phénanthrène, **20**, 809; — des oxyaldéhydes aromatiques, **20**, 810; — de la flavone, **20**, 815. — Synthèses dans le groupe du carbazol, **20**, 819. — Nouv. synthèse des mat. color. de l'indigo (*Blank*), **20**, 819. — Synthèse de composés organiques du soufre (*Konowaloff*), **20**, 840. — Synthèse du diacétyle en partant de l'éthanal, **20**, 847; — de l'indigo en partant du phénylglycolle (*Hentschel*), **20**, 878; — de dérivés de la xanthine à partir des acides méthyluriques, **20**, 918. — Synthèse de l'acide trimésique, **20**, 931.

T

TANNINS. Dosage volumétrique du tannin (*Vignon*), **19**, 923. — Prin-

cipes colorants jaunes contenus dans diverses matières tannantes, **20**, 62, 830. — Propr. optiques du tannin, **20**, 223. — Substances éliminées par l'urine après ingestion de tannin, **20**, 629. — Analyse d'une série de tannins et de leurs cendres, **20**, 736.

TARTRAZINE. Constitution et prépar. directe de la mat. colorante obtenue par l'action du *p*-nitrodiazobenzène sur la tartrazine, **20**, 354. — Tartrazines nitrées, **20**, 354. — Tartrazines non substituées, **20**, 355.

TARTRIMIDE (DIBENZOYLÉTHYL-). Prépar. Propr., **20**, 247.

— (DICINNAMYLMÉTHYL-). Prépar. Propr. des formes α et β , **20**, 248.

— (PHTALYLMÉTHYL-). Prépar. Propr., **20**, 248.

TARTRIQUE (Acide) [ou butanedioldioïque]. Transformat. réciproque des acides tartriques, **19**, 413. — Tension superficielle des solutions aqueuses d'acide tartrique, **20**, 149.

— (Acide DIOXY-). Mode de prépar. Propr., **20**, 289. — Réactions diverses (*Fenton*), **20**, 290. — Action

de l'aniline (*Reissert*), **20**, 386. — Propr. des sels de K, Na, Am, Li, Rb, Cs (*Fenton*), **20**, 404. — Constante d'affinité (*Skinner*), **20**, 405.

— (Acide MÉTHYLENE-). Prépar. Propr., **20**, 12, 327.

TARTRIQUE (Anhydride DIACÉTYL-). Action sur les amines aromat. **20**, 30.

TARTRONIQUE (Acide). Constante d'affinité, **20**, 405.

TAUTOMÉRIE. Sur les formes tautomères de l'éther acétylacétique (*R. Schiff*), **19**, 994. — Sur la tautométrie de l'éther acétylacétique (*Schaum*), **20**, 911. — Séparation des deux modifications tautomériques de l'éther acétylacétique (*R. Schiff*), **20**, 317. — Tautométrie de l'éther acétylacétique et des composés analogues (*R. Schiff*), **20**, 537. — Formes tautomériques des éthers α -cétoniques (*R. Schiff*), **20**, 652. — Sur quelques cas de tautométrie (*R. Schiff*), **20**, 655. — Remarquable de tautométrie présenté par les dichlorures isomériques de l'acide α -sulfobenzoïque (*List et Stein*), **20**, 753.

TEINTURE. Un mode de mercrization du coton non accompagné du retrait du fil (*Ducat*), **19**, 718; (*Le-fèvre*), **19**, 859.

TELLURE. Poids atomique *Metzner*, **19**, 935. — Dosage en pres. d'un excès de cuivre, **20**, 4. — Séparation du tellure et de l'antimoine.

- 20, 122.** — Dérivés organiques, **20, 224.** — Dosage iodométrique, **20, 587.**
- (TÉTRACHLORURE DE). Prép. Propr. Action sur l'anisole, sur le phénétol, sur le phénol, sur la résorcine, sur l'acétophénone, etc., **20, 224.**
- TEMPÉRATURE. Voy. CHALEUR.
- TENSION SUPERFICIELLE. Tension superficielle des solut. aqueuses d'acide oxalique, d'acide tartrique et d'acide citrique, **20, 449.** — Tensions des solutions concentrées d'acide chlorhydrique, **20, 582.**
- TÉRÉBENTHÈNE. Détermination de l'huile de résine dans le térébenthène, **19, 47.** — Action de l'effluve électrique sur le térébenthène, **19, 608.** — Détermination du térébenthène ajouté à l'essence de citron, **20, 448.**
- TÉRÉRIQUE (Acide). Sa synthèse par condensation du bromosuccinate d'éthyle avec l'acétone (Blaise), **19, 51, 275.**
- TERPÈNES. Recherches sur les terpènes (Gardner et Cockburn), **20, 527;** (Wallach), **20, 672, 673, 675, 676.**
- TERRE VÉGÉTALE. Nitrification dans les sols, **19, 944.** — Etude sur l'acide phosphorique dissous dans les eaux du sol, **19, 1039.** — Sensibilité relative des plantes à l'acidité du sol, **20, 494.** — Méthodes et dissolvants à employer pour doser les éléments du sol propres à servir de nourriture aux végétaux (Maxwell), **20, 494.** — Voy. aussi ENGRAIS, SUPERPHOSPHATES, etc.
- TERRES RARES. Composition des sables monazités de la Caroline du Nord (Boudouard), **19, 10.** — Recherches sur les sels de cérium (Boudouard), **19, 59.** — Séparation des oxydes de cérium et de thorium (Wyruboff et Verneuil), **19, 219.** — Sur les terres yttriques contenues dans les sables monazités (Schützenberger et Boudouard), **19, 227, 236.** — Recherches sur les terres yttriques (Boudouard), **19, 370, 546, 603;** (Urbain), **19, 376, 546, 674.** — Nature du didyme qui accompagne l'yttria provenant des sables monazités (Urbain), **19, 381, 482.** — Sur le néodyme (Boudouard), **19, 382.** — Sur la polymérisation des terres rares (Wyruboff et Verneuil), **19, 947.** — Recherches sur le didyme (Dennis et Chamot), **20, 384.** — Séparation des oxydes du thorium et du cérium (Hintz et Weber), **20, 453, 492.** — Influence de diverses terres rares sur l'intensité de la lumière émise par les manchons à incandescence (Hintz et Weber), **20, 491.**
- TÉTRACÉTYLHYDRAZIDE. Format. Propr. **20, 353.**
- TÉTAMÉTHYLÈNE-1.3-DICARBONIQUE (Acide). Prép. Propr. des isomères *cis* et *trans*, **20, 700.**
- TÉTAMÉTHYLLURÉIDINE. Form. Propr. Sulfate, **20, 217.**
- TÉTASPARTIQUE (Acide). Prép. Propr. Sels de K, Cu, constitution, **20, 11.** — Tétraspertide, **20, 10, 435.**
- TÉTRAZINE. Nouv. procédé de prépar. des dérivés tétraziniques, **20, 444.** — (DIBENZYLDIHYDRO-). Prép. Propr. (Pinner), **20, 149;** (Jungheha), **20, 444.** — (DIBENZYLISODIHYDRO-). Prép. Propr. Chlorhydrate, azotate, dérivé diacétylé, **20, 149.** — (DINAPHTYL-). Prép. Propr. Action de la potasse alcoolique, **20, 151.** — (DINAPHTYLDIHYDRO-). Prép. Propr. Dérivé acétylé, **20, 151.** — (DIOXYBENZYLDIHYDRO-). Préparat. Propr. Dérivé tétracétylé, **20, 149.** — (DIPHÉNYL-). Format. Structure, **20, 147.** — (DIPHÉNYLDIHYDRO-). Prép. Propr., **20, 444.**
- TÉTRAZODI-O-ANISYLE (CHLORURE DE). Action sur les malonates d'éthyle et de méthyle, **19, 993;** — sur les cyanacétates de méthyle et d'éthyle, **19, 1033.**
- TÉTRAZODIPHÉNYLE (CHLORURE DE). Action sur les malonates d'éthyle et de méthyle, **19, 993;** — sur les cyanacétates d'éthyle et de méthyle, **19, 1033.** — Action sur le benzène, **20, 158;** — sur la benzylidènephénylhydrazone en solution alcaline, **20, 476, 564;** — sur l'acide acétylacétique, **20, 563;** — sur la phénylhydrazone de l'acide pyruvique, **20, 565.**
- TÉTRAZODI-O-TOLYLE (CHLORURE DE). Action sur les malonates d'éthyle et de méthyle, **19, 996;** — sur les cyanacétates d'éthyle et de méthyle, **19, 1033.**
- TÉTRAZOL. Dérivés tétrazoliques obtenus par l'oxydation des composés formazyliques, **20, 234.** — (*p*-AMINODIPHÉNYL). Prép. Propr. Chlorhydrate, azotate, acétate, sulfate, oxydation, **20, 617.** — (*β* NAPHTYL). Prép. Propr. Sels, éthers méthyllique et éthylique, **20, 150.** — (*p*-NITRODIPHÉNYL). Modes de formation. Propr., **20, 476.** — Réduction par SnCl₂, **20, 617.** — (NITROPHÉNYL-). Prép. Propr., **20, 151.**

- **p-OXYDIPHÉNYL**-. Prépar. Propr., 20, 617.
- TÉTRAZOLCARBONIQUE** (Acide Az-Phényl-. Prépar. Propr. Conversion en Az-phényltétrazol, 20, 617.
- TÉTRAZOLINE AMINODIPHÉNYL**-. Prépar. Propr. Chlorhydrate, chlorostannate, 20, 234.
- (Az-Diphényl-. Format. Dérivés nitrés, 20, 234.
- TÉTRAZOLIUM**. Action à distance des groupements substitués sur la fermeture du noyau tétrazolum, 20, 775.
- **MÉTHYLDIPHÉNYL**-. Propriétés du chloroplatinate, 20, 775.
- (**p-NITRO-p-MÉTHOXYTRIPHÉNYL**-. Prépar. Propr. du chlorure et de l'iodure; action de HCl sur ces corps, 20, 476.
- (**p-NITRO-p-OXYTRIPHÉNYL**-. Prépar. Propr. des chlorure, chloraurate, chloroplatinate; réduction du chlorure par (AzH³/S, 20, 476.
- **TÉTRAPHÉNYL**-. Prépar. Propr. du chlorure, 20, 477.
- TÉTRAZOLIUMCARBONIQUE** (Acide Tri-phényl-. Chlorure et iodure de cet acide, 20, 775.
- TÉTRAZOTIQUE** Acide). Modes de formation et propriétés des acides tétrazotiques (Lössen, 20, 162.
- (Acide AMIDOANISÉNYL-. Préparat. Propr. Chlorhydrate, sel de K, 20, 170.
- Acide AMISÉNYL-. Prépar., 20, 169.
- Propr. Sels de K, Am, Ba, éthers méthyle et éthylique, dérivés nitré et amide, 20, 170.
- Acide BENZÉNYL-. Prépar. Sels, éther méthyle, décompos. par la chaleur, 20, 168.
- Acide BENZÉNYLOXY-. Sels d'hydrazine, d'aniline, de *p*-toluidine, de phenylhydrazine, réaction du sel de K avec F₂, 20, 162.
- Acide BENZÉNYLOXY-. Propriétés. Réactions, sels, éthers, 20, 165.
- (Acide BROMOBENZÉNYL-. Prépar. Propr. Nitrés, 20, 169.
- Acide DIOXY-. Réactions et décompos. des acides d'oxy-tétrazotiques (Lössen, 20, 161.
- Acide **p-NAPHTHÉNYLOXY**-. Sels de phenylglycolylamidine, de K, de Ag, 20, 165.
- Acide NITROAMISÉNYL-. Prépar. Propr. Sel de Ba, 20, 179.
- Acide NITROBENZÉNYL-. Prépar. Propr. Sels de Ba, Ag, 20, 179.
- (Acide OXY-. Format. Propr. Sels, dérivés oxytrazotiques, 20, 161.
- Acide PHENYLOXY-. Prépar. Propr. Réactions, sels, etc., 20, 168.
- (Acide PRÉNYLGLYCOLÉNYLOXY-. Sels de phenylglycolylamidine, de K, de Ba, de Ag, d'ammon, 20, 164.
- (Acide PRÉNYLGLYCOLÉNYLOXY-. Prépar. Propr. Sels de Ag, Ba, 20, 166.
- (Acide PRÉNYLGLYCOXYÉNYLOXY-. Prépar. Propr. des sels de K, Ag, 20, 165.
- (Acide **p-TOLÉNYL**-. Prépar. Propr. Sel de Ag, 20, 169.
- (Acide **p-TOLÉNYLOXY**-. Sels de *p*-tolénylamidine, de K, de am. d. pyridine, décomposition du sel de K par HCl, 20, 163.
- (Acide **p-TOLÉNYLOXY**-. Préparat. Propr. Réactions, 20, 165. — Sels éthers éthylique et méthyle, 20, 167.
- TETROXANE**. Nom donné au noyau cyclique $\text{CH}^2 \begin{matrix} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{matrix} \text{CH}^2$ par Pinner, 20, 909.
- **DIÉTHOXYTÉTRACHLORODIMÉTHYL**-. Prépar. Propr., 20, 910.
- (**HEXACHLORODIMÉTHYL**-. Préparat. Propr. Réduction, 20, 909. — Action de l'éthylate de Na, de la potasse et de l'ammoniaque alcoolique, 20, 910.
- **TÉTRACHLORODIMÉTHÈNE**-. Prépar. Propr., 20, 910.
- (**TÉTRACHLORODIMÉTHYL**-. Prépar. Propr., 20, 909.
- TEXTILES** Matières. Mercerisage du coton (Ducat, 19, 718; Lotz, 19, 529. — Absorption des liquides par les textiles (Vignon, 19, 301. — Extraction et propriétés de la gelsoline, 20, 109.
- THALLIUM**. Préparation par électrolyse, 20, 120.
- THÉOBROMINE**. Prépar. Propr. des dérivés propyle, isopropyle, butyle, amylique et amyle (Brauner & Lohs, 20, 215. — Constitution de la théobromine (E. Fischer & Frank, 20, 215, 217. — Noyau produit d'oxydation (Gleim, 20, 632.
- (AMINO-. Prépar. Propr., 20, 215.
- CHLORO-. Prépar. Propr., 20, 215.
- Transformat. en théobromine en chlorocaféine, 20, 219.
- (NITRO-. Prépar. Propr., 20, 215.
- THÉOBROMIQUE** (Acide). Prépar. Propr. Éthers éthylique et méthyle, transformat. en méthylparabano de méthylurée, 20, 215. — Réduction par IH et PH³, 20, 216. — Constitution, 20, 217.
- Acide HYDRO-. Prépar. Propr. Anhydride, éther éthylique, dedoublement par Ba OH², 20, 216.

- THÉORIES.** Théorie de l'eau de cristallisation (*Salzer*), **20**, 82, 468. — Théorie de la dissolution de M. Jakovkine, **20**, 451. — Théorie des hydrates appliquée aux solutions (*Flawitsky*), **20**, 452. — Théorie des solutions (*Pawlewski*), **20**, 520. — Théorie du dédoublement des combinaisons racémiques au moyen des corps actifs, **20**, 529. — Sur la théorie de l'association (*Jahn*), **20**, 578. — Une base possible de généralisation des changements intramoléculaires dans les composés organiques (*Lapworth*), **20**, 802.
- THERMIQUES (Constantes).** Relations entre les constantes thermiques des corps simples (*Deer*), **20**, 418.
- THERMOCIMIE.** Recherches thermochimiques sur les quinones et les hydroquinones (*Valur*), **19**, 13; — sur l'éthylidène-imine (*Delépine*), **19**, 18; — sur l'aldéhydate d'ammoniaque, **19**, 19; — sur les hydramides et bases isomères (*Delépine*), **19**, 173. — Etude thermique de la fonction acide des trois acides oxybenzoïques (*Massol*), **19**, 249. — Châl. de formation des méta- et paroxybenzoates de sodium (*Massol*), **19**, 250. — Etude thermique de l'acide azelaïque, **19**, 301. — Thermochimie des bases quinoléiques, de leurs dérivés hydrogénés et chlorhydrates (*Delépine*), **19**, 403, 428. — Principe du travail minimum (*Tommasi*), **19**, 441. — Châl. de combust. et de format. de quelques quinones à poids molécul. élevé, **19**, 512; — de quelques quinonoximes, **19**, 515. — Recherches thermochimiques sur les bases pyridiques (*Delépine*), **19**, 613. — Données thermiques relatives à l'acide éthylmalonique et à ses isomères, les acides glutarique et méthylsuccinique (*Massol*), **19**, 823. — Etude thermique du sous-oxyde et du bioxyde de sodium (*de Forcrand*), **19**, 1023. — Recherches thermochimiques sur quelques acides organiques (*Pissarpewsky*), **20**, 76. — Phénomènes thermiques accompagnant le changement de pouvoir rotatoire de solutions fraîchement préparées de certains hydrates de carbone, **20**, 450. — Voy. aussi CHALEURS DE COMBUSTION, DE FORMATION, DE NEUTRALISATION, etc.
- THERMODYNAMIQUE.** Thermodynamique de l'imbibition : application à l'amidon, **20**, 4. — Vérification expérimentale de la constante de van't Hoff dans les solutions très diluées, **20**, 451. — La thermodynamique de la répartition, **20**, 452. — Association ou dissociation? réponse à MM. Crompton et Traube (*Jahn*), **20**, 578.
- THERMOMÈTRES.** Températures indiquées par le thermomètre à résistance de platine (*Dickson*), **20**, 191.
- THERMORÉGULATEURS.** Thermorégulateur (*Friedrichs*), **20**, 496. — Appareil à température constante (*Cady*), **20**, 588.
- THÉURIQUE (Acide).** Prép. Propr., **20**, 216.
- THIOACÉTIQUE (Acide).** Action sur le trichlorure d'arsenic, **20**, 13; — sur le triiodure d'arsenic, sur les arsénites, **20**, 14.
- THIOAMIDES.** Action de l'hydrazine, **20**, 441.
- THIOBENZALDÉHYDE (2.5-DICHLORO-).** Prép. Propr., **20**, 339.
- THIOCYANURES.** Thiocyanures de diazonium halogénés et leurs transformations isomériques, **20**, 668.
- THIOÉTHYLAMINE.** Prépar. Picrate, **20**, 12.
- THIOHYDANTOÏNE (AMINOPHÉNYL-).** Préparat. Propr., **20**, 326. — (*n.v.*-DIÉTHYL-). Prép. Propr., **20**, 335. — (*n.*-ÉTHYL-). Prép. Propr. **20**, 335. — (ÉTHYLPHÉNYL-). Prép. Propr. Dérivé β -benzylidénique, **20**, 335. — (MÉTHYL-). Prép. Propr. **20**, 326. — (β -MÉTHYLÉTHYL-). Prép. Propr., **20**, 335. — (β -MÉTHYL-*n.*-ÉTHYL-). Prép. Propr., **20**, 335.
- THIOHYDANTOÏQUE (Acide AMINOPHÉNYL-).** Prép. Propr. Sel de K, dérivé benzylidénique, **20**, 325. — (Acide PHÉNYL-). Constitution des trois acides phénylthiohydatoïques, **20**, 932.
- THIONYLAMINES.** Action sur la phényl- et sur la tolylhydroxylamine, **20**, 561. — Format. Propr. des thionylamines substituées, **20**, 870.
- THIOPARABANIQUE (Acide DIÉTHYL-).** Prép. Propr., **20**, 335. — (Acide DI-*p.*-TOLYL-). Prép. Propr., **20**, 336. — (Acide DI-*p.*-TOLYL-). Prép. Propr., **20**, 336. — (Acide ÉTHYL-). Prép. Propr., **20**, 335. — (Acide ÉTHYLALYL-). Prép. Propr., **20**, 335. — (Acide ÉTHYLPHÉNYL-). Prép. Propr., **20**, 335. — (Acide MÉTHYLALYL-). Prép. Propr., **20**, 335. — (Acide MÉTHYLÉTHYL-). Prép. Propr., **20**, 335. — (Acide MÉTHYLPHÉNYL-). Préparat. Propr., **20**, 336.

- THIOPHÉNOL [ou phénylmercaptan]. Voy. BENZÈNETHIOL.
- THIOQUINANTHRÈNE. Prépar. Propr., **20**, 89, 472.
- THIOSALICYLIQUE (Acide). Format. Propr. Sel de Ag, combinaison avec HgCl_2 , oxydation, **20**, 756.
- THIOSEMICARBAZIDE (BROMOTOLYLALYL-). Prépar. Propr., **20**, 408.
- (BROMOTOLYLPHÉNYL-). Prépar. Propr., **20**, 408.
- THIO-URÉE. Quelques dérivés de la thio-urée, **20**, 335.
- (ALLYLBENZYLOXY-). Prépar. Propr., **20**, 144.
- (ALLYLÉTHYLOXY-). Prépar. Propr., **20**, 144.
- (ALLYLMÉTHYLOXY-). Prépar. Propr., **20**, 144.
- (ALLYLOXY-). Prépar. Propr., **20**, 143.
- DIÉTHYLOXY-). SYMÉTR. Prépar., **20**, 143. — Propr. Dérivé argentique, **20**, 144.
- (DIMÉTHYLOXY-). SYMÉTR. Propr. Combinaisons argentique et mercuriques, chloraurate, action de l'iode d'éthyle, **20**, 144.
- ÉTHYLOXY-). Prépar. Propr., **20**, 143.
- MÉTHYLETHYLOXY-). Propr., **20**, 144.
- MÉTHYLOXY-). Prépar. Propr., **20**, 143.
- OXY- Dérivés aliphatiques, **20**, 143.
- OXY-ÉTHYLOXY-). Prépar. Propr., **20**, 141.
- TOLUÈNE. Séparation des oxydes de cerium et de cerium (Wyrouboff et Verneuil, **19**, 219; Hintz et Weller, **20**, 553. — Purification de la thorine, **19**, 222. — Séparation de la thorine et de la zirconie (Delaforest), **20**, 69. — Chimie du thorium Kruss, **20**, 119.
- BROMURE DE. Prépar. Propr., **20**, 120.
- CHLORURE DE. Préparat., **20**, 119.
- HYDRATE DE. Préparat., **20**, 119.
- OXALATE DE. Composition d'un oxalate acide, **20**, 454.
- THYMOL [ou méthylisopropylphénol]. Action du brome en prés. de AlBr_3 , **19**, 758.
- (CHLORONITROSO-). Prépar., Propr., **20**, 402.
- Nitroso-). Chal. de combustion et de format., **19**, 516. — Prépar. Action du chlore, **20**, 401; — du peroxyde d'azote, **20**, 863.
- THYMOQUINONE. Chal. de combustion et de format., **19**, 13.
- THYMOQUINONOXIME. Chal. de combustion et de formation, **19**, 516.
- THYROÏDE Corps. Action du formol sur le corps thyroïde: conservation des glandes fraîches (Lépineau, **19**, 982. — Chimie de l'iode dans le corps thyroïde (Tambach), **20**, 798.
- Présence du brome dans la glande thyroïde normale (Baldi), **20**, 959.
- TITANE (CARBURÉ DE). Prépar. Analyse (Moissan), **19**, 873.
- (TÉTRACHLORURE DE). Action sur l'aniline, sur l'anisol, **19**, 190.
- TITANIQUE (Acide). Combinaisons des acides titanique et chromique, **19**, 162, 218. — Diffusion de l'acide titanique à la surface du globe, **20**, 68. — Combinaison de l'acide titanique avec l'acide malique, **20**, 334.
- p-TOLÉNYLAMIDINE. Dérivés divers, **20**, 164.
- (ACÉTYL-). Prépar. Propr., **20**, 148.
- p-TOLÉNYLHYDRAZIDINE. Action du méthanal, **20**, 148.
- (BENZÉNYL-). Prépar. Propr., **20**, 148.
- (DIMÉTHYLÈNE-). Prépar. Propr., **20**, 148.
- (TOLUYL-). Propr. Conversion en ditolyltriazol, **20**, 148.
- TOLUÈNE. Action du dibromure d'oxylyle en prés. de AlBr_3 , **19**, 741. — Degrés d'hydrogénation du toluène, **20**, 52.
- p-BENZYL-). Prépar. par réduction de la phényl-p-tolylcétone, constantes physiques, **20**, 762.
- BROMO-p-BUTYL- TERTIAIRE. Prépar. Propr. Constitution, **19**, 68.
- BUTYL-). Prépar. Propr. de la méthylcétone et de son dérivé diimide ou musc cétonique, **20**, 704.
- DINITRO-p-BUTYL- TERTIAIRE. Prépar. Propr., **19**, 67.
- DINITRO-p-OCTYL-). Prépar. Propr., **20**, 545.
- ISOBUTYL-). Prépar. Propr. Constitution, **19**, 67.
- o-MÉTHOXY-). Format. Propr. Dérivé sulfonique, **20**, 474.
- p-MÉTHOXY-). Formation, **20**, 473.
- Nitro-). Action de l'éther oxalique et de l'éthylate de sodium sur les nitrotoluenes substitués, **20**, 509, 511.
- Nitro-p-OCTYL-). Prépar. Propr., **20**, 545.
- o-NITROSO-). Action de l'acide sulfurique concentré, **20**, 663.
- p-OCTYL-). Prépar. Propr. Dérivé sulfonique, dérivés nitrés, **20**, 545.
- 2,4,6-TRIAMINO-). Prépar. Propr. Hydrolyse, **20**, 759.
- (TRINITRO-). SYMÉTR. Action du diazométhane, **20**, 670.
- TOLUÈNE-p-SULFINIQUE (Acide). Sels de Am, d'o-toluidine, de p-toluidine, de m-xylidine, de phénylhydrazine, **20**, 464. — Dérivés divers (Hastig, **20**, 484; E. de Meyer, **20**, 465.

- TOLUÈNESULFONIQUE** (Acide). Conductibilité élect. Point de congélation, **20**, 391. — Sel d'ammonium, amide, **20**, 464.
- (Acide *o*-Méthoxy-). Prép. Propr. Sels, chlorure, amide, **20**, 474.
- (Acide *p*-Nitro-). Produits d'oxydation, **20**, 250, 591.
- (Acide *p*-Octyl-). Prép. Sels de Ba, Pb, Cu, **20**, 545.
- o*-TOLUIDINE**. Points de fusion et d'ébullit. du chlorhydrate, **20**, 818.
- (NXYLÈNE-DI-). Prép. Propr., **20**, 439.
- m*-TOLUIDINE**. Points de fusion et d'ébullit. du chlorhydrate, **20**, 818.
- (THIONYL-). Action sur la β -*p*-tolylhydroxylamine, **20**, 561.
- p*-TOLUIDINE**. Points de fusion et d'ébullit. du chlorhydrate, **20**, 818.
- (Bromo-). Azophénols dérivés de cette amine, **20**, 773.
- (*o*-Nitro-). Action de l'oxalate d'éthyle en prés. de l'éthylate de sodium, **20**, 511.
- (*m*-Nitrodiméthyl-). Réduction par Sn + HCl, **20**, 255.
- o*-TOLUIQUE** (Acide HEXAHYDRO-) [ou cyclohexaneméthylcarbonique]. Format. Propr., **20**, 557. — Conversion en hexahydrotoluène, **20**, 558.
- m*-TOLUIQUE** (Acide HEXAHYDRO-) [ou cyclohexaneméthylcarbonique]. Transform. par Br- et P en deux acides bromés isomères α et β ; propriétés, réactions et structure de ces acides, **20**, 314.
- o*-TOLUNITRILE**. Combinaison avec le chlorure cuivreux, **19**, 787.
- m*-TOLUNITRILE** (*o*-Nitro-). Prép. Propriétés, **20**, 510.
- p*-TOLUNITRILE**. Combinaison avec le chlorure cuivreux, **19**, 787.
- o*-TOLUOXAZOL** *p*-Oxy-. Prép. Propr. Dérivés benzoylé et azoïque, **20**, 941.
- (*p*-Oxy-*p*-Méthyl-). Prép. Propr. Dérivés acétylé, benzoylé, azoïque, **20**, 940.
- (*p*-Oxy-*p*-Phényl-). Prép. Propr. Dérivés nitré et azoïque, **20**, 940.
- TOLUQUINONE**. Chal. de combustion et de formation, **19**, 13.
- α -TOLUQUINONOXIME**. Prépar. Propr. du dichlorure, **20**, 401.
- β -TOLUQUINONOXIME**. Prép. Propr. du dichlorure; sa conversion en chloronitroso-*o*-crésol, **20**, 401.
- m*-TOLYALDÉHYDE** (*o*-Nitro-). Prép. Propr. Phénylhydrazone, **20**, 510.
- p*-TOLYALLYLSULFONE**. Action de K'S et de KHS sur le bromure, **20**, 466.
- TOLYLMÉTHYLÉTONE** (OCTYL-). Prép. Propr., **20**, 545.
- p*-TOLYLPHÉNYLSULFONE**. Prép. Propr. Oxydation par une solution acétique d'acide chromique, **20**, 549.
- p*-TOLYLPHOSPHINEUX** (Acide MÉTHYL-). Prép. Propr. Sel de Ag, **20**, 614.
- o*-TOLYLSULFONIQUE** (Acide *p*-AMINO-). Mode de formation, **19**, 22.
- m*-TOLYLSULFONIQUE** (Acide *o*-AMINO-). Format. Constitut. Sel de Ba, **19**, 23.
- (Acide *p*-AMINO-). Mode de formation, **19**, 22.
- p*-TOLYLSULFONIQUE** (Acide). Conductibilité élect., point de congélation, **20**, 391.
- TOLYL-*p*-THIOSULFONIQUE** (Acide). Préparat. du sel de potassium, **20**, 468.
- TOURBE**. Teneur de la tourbe en pentosanes ou matières productrices de furfural et en autres hydrates de carbone, **20**, 303. — Recherches de fermentation sur la tourbe, **20**, 304. — Produits azotés qui accompagnent l'acide humique dans la tourbe, **20**, 574.
- TOXICITÉ**. Rôle de l'ionisation dans la toxicité des sels métalliques, **19**, 396. — Cas d'empoisonnement par l'hydrogène arsenié, **20**, 688.
- TRANSPOSITIONS** [ou migrations]. Migration de l'atome d'iode dans la nitration des dérivés aromatiques, **19**, 140. — Phénomènes de transposition produits par l'acide iodhydrique à haute température (*Blanc*), **19**, 163, 214. — Transposit. molécul. de l' α -benzilmonoxime, **20**, 32; — des α -oxyacides en acides cétoniques γ et α (*Fittig*), **20**, 207; — des éthers de quelques iso-aldoximes (*Neubauer*), **20**, 228. — Théorie de diverses transposit. moléculaires: des thiocyanates et des cyanurates en isodérivés, des isocyanures en nitriles, des *o*-dicétones en α -oxyacides, de l'hydrazobenzène en benzidine, etc. (*Nef*), **20**, 377. — Transposit. moléc. dans le groupe des purines (*E. Fischer*), **20**, 462. — Sur les transpositions sémidioniques, **20**, 565. — Migration du chlore de la chaîne latérale dans le noyau dans la décomposition des iodochlorures aromatiques, **20**, 811, 812. — Transposition molécul. de l'oxime- β de l'oxyde de mésityle, **20**, 826.
- TRIACÉTONAMINE**. Tropicéines de la série de la triacétonamine (*Harries*), **20**, 41. — Action du brome sur la triacétonamine (*Pauli*), **20**, 568. — (BENZOYLOXYBROMO-). Prép. Propr. **20**, 569.
- (Bromo-). Prépar. Propr. Perbromure et son dédoublement, **20**, 568.

- (DIBROMO-). Prép. Propr. de deux isomères, bromhydrate et son action sur l'ammoniaque concentrée, **20**, 569. — Constitution, **20**, 570.
- (IMINO-). Prép. Propr. Chlorhydrate, bromhydrate, iodhydrate, chloroplatinate, **20**, 269.
- TRIACÉTONEDIAMINE. Préparat. Propr. Chlorozincate, oxalate, **20**, 202.
- TRIAZINE. Triazines dérivées de la chrysoidine et de l'o-aminazotoluène, **20**, 105. — Dérivé de la triazine symétr., **20**, 879.
- (DIMÉTHYLOXY-). Format. Propr. Chloroplatinate, **20**, 104.
- (METHYLDIOXY-). Prép. **20**, 103, 408. — Action des iodures de méthyle et d'éthyle sur le sel d'argent, **20**, 104.
- (TRIÉTHYL-) SYMÉTR. Format. Constitution, **20**, 879.
- TRIAZOL. Formation d'oxytriazols au moyen des semicarbazides, **20**, 726.
- (BUTYLPHÉNYL-). Prép. Propr. Picrate, chloromercurate, **20**, 40.
- (5-BUTYL-1-PHÉNYL-3-CHLORO-1.2.4-). Prép. Propr., **20**, 40.
- (5-CINNAMÉNYL-1-PHÉNYL-1.2.4-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, picrate, **20**, 40.
- (DIBENZYL-). Prép. Propr. Composé argentique, **20**, 149.
- (DINAPHTYL-). Propr. Dérivé acétylé, **20**, 150.
- (DINAPHTYLDIHYDRO-). Prép. Propr. Dérivé acétylé, **20**, 151.
- (DI-*p*-NITROPHÉNYL-). Format. Propr. Dérivé acétylé, **20**, 151.
- (DIPHÉNYL-). Format. Dérivé acétylé, composé argentique, **20**, 147.
- (DIPHÉNYLDIHYDRO-). Prép. Propr. Chlorhydrate, azotate, dérivé diacétylé, dédoublement par HCl, **20**, 147.
- (DITOLYL-). Format. Propr., **20**, 148.
- (MÉTHYLNAPHTYLACÉTYL-). Format. Propr., **20**, 150.
- (MÉTHYL-*p*-TOLYLACÉTYL-). Prépar. Propr., **20**, 148.
- (5-PHÉNYLCHLORÉTHYL-1-PHÉNYL-3-CHLORO-1.2.4-). Prép. Propr., **20**, 40.
- (5-PHÉNYLDIBROMÉTHYL-1-PHÉNYL-1.2.4-). Prépar. Propr. **20**, 40.
- (5-PHÉNYLÉTHYL-1-PHÉNYL-). Prép. Propr. Chloroplatinate, **20**, 40.
- (1-PHÉNYL-1-3-NAPHTYL-3-ONY-). Propr. Dérivés acétylé et benzoylé, **20**, 727.
- (5-PHÉNYL-1-NITROPHÉNYL-3-ÉTHOXY-). Prép. Propr., **20**, 727.
- (5-PHÉNYL-1-*m*-NITROPHÉNYL-3-ONY-). Propr. Dérivés acétylé et benzoylé, **20**, 727.
- (PHÉNYLTOLAL-). Prép. Propr., **20**, 148.
- (5-PHÉNYL-1-*p*-TOLYL-3-ÉTHOXY-). Prép. Propr., **20**, 727.
- (5-PHÉNYL-1-*p*-TOLYL-3-ONY-). Prép. Propr. Dérivés acétylé et benzoylé, **20**, 726.
- (5-PROPYL-1-PHÉNYL-3-CHLORO-1.2.4-). Préparat. Propr. Chlorhydrate, **20**, 40.
- (*p*-TOLYLNAPHTYL-). Format. Sel de Ag, **20**, 150.
- TRIAZOXOL (*p*-ANISOYL-). Prép. Propr. **19**, 159.
- (*p*-ANISOYLBENZYL-). Propr., **19**, 159.
- (*p*-ANISOYLPHÉNYL-). Propr., **19**, 159.
- (*p*-TOLUYLPHÉNYL-). Propr., **19**, 158. — Action des alcalis, **19**, 159.
- (*p*-TOLUYL-*p*-TOLYL-). Propr. Doublement par HCl, **19**, 159.
- TRIAZOXOLS. Mode de formation, **19**, 158.
- TRIGONELLINE. Sa présence dans les graines de strophantus, **19**, 415; **20**, 358.
- TRIMÉTHYLAMINE. Periodure, chloroiodure et bromo-iodure, **20**, 282. — Sels doubles que forme la triméthylamine avec les dérivés halogénés du sélénium et avec le chlorure et le bromure de sélénosyle, **20**, 733.
- TRIMÉTHYLÈNE. Voy. CYCLOPROPANE.
- TRIMÉTHYLÈNE DIAMINE (BENZOYL-*p*-TOLYL-). Prép. Propr., **20**, 92.
- (*p*-TOLYL-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, picrate; action du cyanate de K, du thiocyanate de K, de CS₂, de AzO²H, **20**, 91.
- TRIOXINE. Nom donné par Pinner au noyau cyclique $\text{CH}^2 \begin{smallmatrix} \diagup \text{O-CH}^2 \\ \diagdown \text{O-CH}^2 \end{smallmatrix} \text{O}$, **20**, 910.
- (HEXACHLORODIMÉTHYL-). Préparat. Propr. Réduction par le zinc et l'acide acétique, action de la potasse alcoolique bouillante, de l'ammoniaque alcoolique sous pression, **20**, 910.
- (PENTACHLORODIMÉTHYL-). Prépar. Prop., **20**, 911.
- (TETRACHLORODIMÉTHÈNE-). Prépar. Propr., **20**, 910.
- TETRACHLORODIMÉTHYL-). Prépar. Prop., **20**, 910.
- TRIOXYMÉTHYLÈNE. Nouveau cas de formation de ce corps, **20**, 385.
- TRIPHÉNYLCARRINOL. Nouveau mode de préparation, **20**, 332.
- TRIPHÉNYLCARBINOLTRICARBONATE (Acide). Prép. Propr. Lactone et son éther, sels de Na, Ag, chlorure, amide, **20**, 347.
- (Acide DINITRO-). Prépar. Propr., **20**, 347.

TRIPHÉNYLMÉTHANE (2.5-DICHLORO-). Prépar. Propr., **20**, 340.
 — (Di-*p*-DIAMIDO-2.5-DICHLORO-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, sulfate, dérivé diacétyl, **20**, 339.
 — (DIOXY-). Formation, **20**, 861.
 — (TÉTRÉTHYL-*p*-DIAMIDO-*m*-DIOXY-2.5-DICHLORO-). Prépar. Propr. Leucodérivé et sa transformat. en 2.5-dichlororosamine, **20**, 340.
 — (TÉTRAMÉTHYLDIAMIDO-2.5-DICHLORO-). Sulfonation de son leucodérivé et oxydat. du dérivé leucosulfonique, **20**, 341.
 TRITHIOMÉTHANAL. Sa formation dans la préparat. de l'acide formique anhydre au moyen du formiate de plomb et de H²S, **19**, 131.
 TROMPES. Nouvelle trompe aspirante et soufflante, **19**, 418, 479.
 TROPANE [ou hydrotropidine]. Schéma de constitution (Willstätter), **20**, 821.
 — (TRISONITROSO-). Prépar. Propr. de l'anhydride, **20**, 237. — Chlorhydrate, dérivé benzoylé, **20**, 238.
 TROPANETRIONE. Diphenylhydrazone, **20**, 238.
 TROPIDINE [ou tropène]. Nouv. schéma de constitution (Willstätter), **20**, 236, 824.
 TROPINE [ou tropanol]. Nouv. formule de constitution (Willstätter), **20**, 235, 823.
 TROPINEPINACONE. Prépar. Propr. Chloroplatinate, chloraurate, picrate, **20**, 888.
 TROPINIQUE (Acide). Formation de deux isomères et leur conversion en acide pipérylènedicarbonique [ou heptadiène-2.4-dioïque], schéma de constitution (Willstätter), **20**, 822.
 — (Acide BENZYLIDÈNE-). Constitution, **20**, 886. — Prépar. Propr. Chlorhydrate, bromhydrate, chloraurate, éthers diméthylliques, **20**, 887.
 TROPINONE [ou tropanone]. Schéma de constitution, **20**, 824.
 — (DIBENZOYLDIISONITROSO-). Prépar. Propr., **20**, 237.
 — (DIBENZYLIDÈNE-). Prépar. Propr. **20**, 239. — Transformat. par oxydat. chromique en acide benzylidènetropinique, **20**, 887.
 — (DIFURFURYLIDÈNE-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, iodométhyle, **20**, 239.
 — (DIISONITROSO-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, bromhydrate, sels de Ag, **20**, 237. — Action de l'hydroxylamine, de la phénylhydrazine, **20**, 238.
 — (TRIBROMACÉTOXY-). Prépar. Propr., **20**, 238.
 TROPINONOXIME. Réduction par Na et l'alcool amylique, par HgNa en liqueur alcoolique et acétique, **20**, 780.

TROPYLAMINE. Prépar. Propr. Picrate, chloroplatinate, dithiocarbamate, structure, conversion en pseudotropylamine, **20**, 780.
 TRUXONE. Sa formation à partir de l'acide allocinnamique, **20**, 920.
 TRYPSINE. Produits résultant de l'action de la trypsine sur la caséine, **20**, 364.
 TUNGSTATES. Prépar. Propr. du tungstate tungstopotassique ou bronze de tungstène, **19**, 746. — Tungstate tungstolithique, **19**, 954. — Paratungstates de K et de Mg, de K et de Mn, **19**, 955.
 TUNGSTÈNE. Sur le tungstène pyrophorique (Féréc), **19**, 123. Production d'un bleu de tungstène sur porcelaine (Granger), **19**, 739, 793. — Production par électrolyse du tungstène cristallisé (Hallopeau), **19**, 995, 997.
 — (AMALGAME DE). Prépar. Réactions, **19**, 213.
 — (BIOXYDE DE). Nouv. mode de préparat. Propr., **19**, 748.
 — (CARBURE DE). Prépar. Analyse du carbure CTu³ (Moissan), **19**, 873.
 — Prépar. Prop. d'un nouveau carbure CTu (Williams), **19**, 937.
 — (CARBURE DE FE ET DE). Préparat. Propr. (Williams), **19**, 1024.
 — (IODURES DE). Préparat. Propr. de Tul³, **19**, 411. — Prépar. Propr. de Tul⁴, **19**, 1024.
 TUNGSTIQUE (Acide). Non-existence de l'acide tungstique colloïdal, **20**, 119.
 TYROSINE. Nouvelle synthèse, **20**, 253.

U

UNDÉCANE. Présence d'un undécane dans le pétrole de Pensylvanie, **20**, 367.
 URANIQUE (Acide). Combinaison avec l'hydroxylamine et l'ammoniaque, **20**, 119.
 URANIUM. Acide hyperuranique et ses sels, **20**, 275.
 — (PHOSPHATE d'-). Formation d'un phosphate d'uranium cristallisé (Bourgeois), **19**, 733.
 URAZOL (ACÉTYLPHÉNYL-). Préparat. Propr., **20**, 353.
 — (DIACÉTYL-). Prépar. Propr. Ebullition avec l'eau, avec l'anhydride acétique, **20**, 353.
 — (DIACÉTYLPHÉNYL-). Prépar. Propr., **20**, 353.
 — (DIMÉTHYL-). Prépar. Propr., **20**, 353.
 — (MÉTHYL-). Prépar. Propr. **20**, 353.
 — (PHÉNYL-). Action de l'anhydride acétique, **20**, 353.

- TRIACÉTYL-. Prép. Propr., **20**, 353.
- URÉE [ou carbamide]. Précipitation par l'acide phosphotungstique, **19**, 255. — Nouvel uréomètre, **19**, 256.
- Action sur l' α -benzylphénylhydrazine, **20**, 101; — sur l'oxalacétate d'éthyle, **20**, 461.
- (CARBONYLDIMÉTHYL-). Prép. Propr. Dérivé nitrosé et son dédoublement par l'eau bouillante, **20**, 216.
- (2,6-DIÉTHOXY-4-OXYPHÉNYL-). Prép. Propr., **20**, 28.
- (DIMÉTHYLNITROSOXY-) [ou diméthylcarbonylisonitramine]. Prépar. Propr. Dédoublement par les alcalis, **20**, 328.
- (DIMÉTHYLOXYBENZYL-). Préparat. Propr. Chlorhydrate, **20**, 328.
- (DIMÉTHYLPYRAZOL-). Prép. Propr., **19**, 77.
- α -DINAPHTYL-. Prép. Propr., **20**, 146.
- Di-*p*-PHÉNÉTOL-. Modes de préparation, **20**, 437.
- (DISEUDOCUMYL-). Action de SO_4H^2 concentré, **19**, 24.
- (DI-*o*-TOLYL-). Action de SO_4H^2 concentré, **19**, 23.
- (Di-*p*-TOLYL-). Transformat. en acides *p*-amino-*o*-tolylsulfonique et *p*-amino-*m*-tolylsulfonique, **19**, 22.
- (Di-*m*-XYLYL-). Action de SO_4H^2 concentré, **19**, 23.
- (α -NAPHTYL-). Prépar. Propr., **20**, 145.
- (β -NAPHTYL-). Prép. Prop. Conversion en β -dinaphtylurée, **20**, 146.
- (α -NAPHTYLACÉTYL-). Propr., **20**, 146.
- (β -NAPHTYLACÉTYL-). Propr., **20**, 146.
- (α -NAPHTYLBENZYL-). Propr., **20**, 146.
- (β -NAPHTYLBENZOYL-). Prép. Propr., **20**, 146.
- (OXY-). Mode de préparat. Format. d'acide hypozoteux par l'action du gaz AzO^2 sur ce corps, **20**, 329.
- (PHÉNYL-). Action sur l'acétylurthane, **20**, 702.
- (*p*-TOLUIDOPROPYL-). Prép. Propr., **20**, 91.
- TRIMÉTHYLÈNE-*p*-TOLYL-. Préparat. Propr., **20**, 91.
- URÉES. Action de SO_4H^2 sur quelques urées aromat. symétriques, **19**, 21.
- URÉOMÈTRES. Nouvel uréomètre (*Chasseyant*), **19**, 256.
- URÉTHANE (ACÉTYL-). Action de l'ammoniaque et des amines, **20**, 702.
- (BENZOYLOXY-). Prép. Propr. Dérivé nitrosé, **20**, 328.
- (*o*-MÉTHOXYBROMOPHÉNYL-). Prépar. Propr., **20**, 612.
- (MÉTHOXYPHÉNYL-). Prépar. Propr., **20**, 612.
- (NITRO-). Action du diazométhane, **20**, 669.
- (OXYPHÉNYL-). Prép. Propr. Dérivé benzoylé et son dédoublement par la chaleur, **20**, 612.
- (TRIBROMOPHÉNYL-). Prép. Prop. de deux isomères, **20**, 469, 470.
- URÉTHANES. Formation d'uréthanes aromatiques (*Cazenave et Moreau*), **19**, 80. — Phényluréthanes des éthers et des nitriles de quelques oxyacides (*Lambling*), **19**, 771; — de quelques corps à fonction alc. ou tertiaire (*Lambling*), **19**, 776.
- URINE. Dosage de l'acidité urinaire (*Joulié*), **19**, 205. — Causes de l'acidité des urines (*Lepierre*), **19**, 656; détermination de l'acidité des urines, **19**, 657; méthode acidimétrique, **19**, 658; procédé de M. Joulié, **19**, 659; méthode rationnelle de détermination de l'acidité des urines (*Lepierre*), **19**, 663; observations sur le travail de M. Lepierre (*Denigès*), **19**, 820; (*Lépineois*), **19**, 822; réponse aux observations de MM. Denigès et Lépineois (*Lepierre*), **19**, 927. — Acidité urinaire (*Imbert et Astruc*), **19**, 1016. — Acidité de l'urine (*Lamanna*), **20**, 574. — Dosages de chaux dans l'urine des rachitiques, **19**, 863. — Analyse optique des urines (*Landolph*), **19**, 942. — Dosage du carbone total dans les produits d'élimination (*Besgrez*), **19**, 943. — Trois matières colorantes urinaires rouges. L'uroérythrine, le rouge indigo et l'urorosceine, **20**, 63. — Dosage volumétr. de l'acide urique dans l'urine, **20**, 267. — Présence d'acide gras non volatils dans l'urine humaine normale, **20**, 287. — Influence de quelques médicaments sur l'analyse de l'urine, **20**, 494. — Recherche des iodures dans l'urine, **20**, 543. — Acides dont la présence caractérise l'albuminurie (*Huppert*), **20**, 625. — Détermination des bases xanthiques dans l'urine (*Arnstem*), **20**, 625. — Dosage de l'acide xanthénique dans l'urine du chien, **20**, 624. — Substances éliminées par l'urine après ingestion de tannin et d'acide gallique, **20**, 629. — Les bases alloxuriques de l'urine, **20**, 680. — Sur la réaction de l'urine, **20**, 685.
- URIQUE (Acide). Combinaisons avec le méthanal, **20**, 79, 338. — Nouvelle méthode de dosage volumétrique (*Tunnicliffe et Rosenheim*), **20**, 267. — Transformations que subit l'acide urique sous l'influence de l'iode libre, **20**, 514. — Simplification de la méthode de Hopkins pour le dosage de l'acide urique (*Foltn*,

- 20**, 625 ; réplique de H. de Ritter, **20**, 688. — Corps xanthiques obtenus en partant de l'acide urique, **20**, 626.
- (Acide DIFORMALDÉHYDE-). Prépar. Propr., **20**, 79, 338.
- (Acide 1.3-DIMÉTHYL-). Format. Propr., **20**, 218.
- (Acide 1.7-DIMÉTHYL-). Prépar. Propr., **20**, 218. — Sels, **20**, 219.
- (Acide 1-MÉTHYL-). Préparat. en partant de la théobromine, propriétés, sels, transformat. en acide 1.3-diméthylurique, **20**, 218.
- (Acide 3-MÉTHYL-) [ou α -méthylurique]. Action de POCl₃, **20**, 918.
- (Acide 6-MÉTHYL-). Prépar. Propr. Transformat. en méthylallantoïne, **20**, 214.
- (Acide Oxy-3.7-DIMÉTHYL-). Prépar. Propr. Formation d'un isomère, **20**, 662.
- (Acide OXYTÉTAMÉTHYL-). Prépar. Propr. Dedoublement par l'eau de baryte, **20**, 217.
- (Acide TÉTAMÉTHYL-). Prépar. Propr. Transformat. en chlorocaféine, en allocaféine, réactions diverses, dedoublement par la potasse, **20**, 217.
- UROCANIDINE (PENTABROM-). Propriétés. Composition, **20**, 683.
- UROCANINE. Prop. Réactions, chloroplatinate, **20**, 682.
- UROCANIQUE (Acide). Mode d'extraction, propriétés, sel de Ba, **20**, 682. — Action du brome, **20**, 683.
- (Acide DIBROM-). Préparat. Propr. Réactions, **20**, 683.
- UROLEUCINIQUE (Acide). Cet acide alcaptonique constitue l'acide trioxyphénylpropionique (Huppert), **20**, 625.
- USNARINE. Extract. Propr., **20**, 950.
- USNARIQUE (Acide). Extract. Propr., **20**, 950.
- USNÉRIQUE (Acide). Extract. Composit. Propr. Sel de K, conversion en decarbusnéine, **20**, 949.
- UVITIQUE (Acide *m*-Oxy-). Préparat. Propr. de l'éther-acide et de ses sels, **20**, 133. — Ether diéthylique, **20**, 134.

V

- VALENCES. Valence du glucinium, **20**, 308. — Sur le carbone bivalent (Nef), **20**, 369. — Rapports qui existent entre l'azote trivalent et l'azote pentavalent (Lachmann), **20**, 531.
- VALÉRAL [ou aldéhyde isovalérique]. Voy. BUTANAL-4 (MÉTHYL-2).
- VANADATES. Action de l'hydrogène sulfuré sur l'ortho- et le pyrovanadate de sodium, **20**, 586.
- VANILLINE. Nouvelle synthèse (Bouveault), **19**, 76. — Condensation avec le *p*-aminophénol et la *p*-anisidine, **20**, 345.
- VAPEURS. Tensions de vapeur des mélanges ternaires (Miller), **20**, 66. — Nouvelle méthode pour déterminer la tension de vapeur des solutions (Wade), **20**, 419.
- VÉGÉTAUX. Recherches sur la présence de l'acide cyanhydrique chez diverses plantes (Hébert), **19**, 310. — Physiologie chimique de la tige des arbres (Vandevelde), **19**, 320. — Cholestérines des végétaux inférieurs (Gérard), **19**, 367. — Végétation avec et sans argon, **19**, 944. — Fonction physiologique du fer dans l'organisme de la plante (Stoklasa), **19**, 1034. — Matières colorantes jaunes extraites de diverses plantes (Perkin), **20**, 182, 830. — Sensibilité relative des plantes à l'acidité du sol (Maxwell), **20**, 494. — Méthodes et dissolvants à employer pour doser les éléments du sol propres à servir de nourriture aux végétaux (Maxwell), **20**, 494. — Transformation des matières albuminoïdes dans la plante vivante (Schulze), **20**, 622. — Présence dans le règne végétal de quelques substances organiques très simples (Lieben), **20**, 835.
- VÉRATRINE. Vératrine commerciale et ses dérivés, **20**, 731. — Chloraurate, tétra-iodure, triiodure et mono-iodure, combinaison avec le chloral, iodo-méthylate, iodallylate, etc., **20**, 732.
- VÉRATROL (TRIBROMO-). Prépar. Propr., **20**, 745.
- VERRE. Sur les verres bleus à base de chrome, **19**, 1038.
- VERT MALACHITE. Dérivé *o*-sulfoé (Suares), **19**, 25. — Nouvelle formation de mat. color. de la série du vert malachite (Noelting), **20**, 93.
- VIANDE. Nouv. méthode de détermination des mat. grasses contenues dans la viande (Hogdanow), **20**, 206. — Méthode pour obtenir de la viande débarrassée de graisse (Frank), **20**, 288.
- VICILINE. Son extraction des légumineuses, composition, propriétés, **20**, 793, 794.
- VIDE. Régulateur de vide pour distillations sous pression réduite (Auger), **19**, 418, 731.
- VIN. Recherches sur la casse des vins (Lagatu), **19**, 42. — Influence des mat. colorantes sur la fermentation

des vins rouges très colorés, **19**, 42. — Recherche sur le caramel dans les vins, **19**, 47. — Sur un vin on blanc de la Mitidja, à faible extrait (*Malbot*), **19**, 423. — Présence naturelle de grandes proportions de KCl et de NaCl dans les vins provenant des régions salées de l'Oranie (*Bonjean*), **19**, 719, 800. — Sur les ferments des maladies des vins (*Laborde*), **19**, 736. — Dosage de la glycérine dans les vins sucrés (*Fabris*), **20**, 191. — Recherche et dosage du saccharose dans le vin (*Borntraeger*), **20**, 268, 493. — Analyse de quelques vins d'origine grecque, **20**, 269. — Fermentation des moûts de vin avec des ferments étrangers au raisin, **20**, 269. — Analyse des vins de Cagliari, **20**, 269. — Essai polarimétrique des vins doux (*Borntraeger*), **20**, 493. — Détermination de l'acide sulfurique dans le vin (*Bimbi*), **20**, 575.

VINAIGRE. Déterminat. de l'acide sulfurique dans le vinaigre, **20**, 575.

VINYLE (TRIODO-). Prép. Propr. de l'azotate, **20**, 375.

VINYLIQUE (Alcool). Sa formation comme produit intermédiaire de l'éthanal (*Nef*), **20**, 373. — Sel de mercure basique de cet alcool, **20**, 374.

VINYLIQUE (Ether DIBROMO-) ASYMÉTR. Prép. Propr. Action de l'acide azotique, **20**, 375.

VISCOSITÉ. Mesure des coefficients de viscosité (*Guye* et *Friderich*), **19**, 164. — Recherches sur la viscosité de quelques solutions de substances protéiques (*Botazzi*), **20**, 365.

VITESSE DES RÉACTIONS. Méthode pour suivre et calculer la vitesse des réactions limitées (*Muller*), **19**, 213, 337. — Vitesse de saponification des éthers phosphoriques (*Cavaliere*), **19**, 1031. — Recherches sur la vitesse de formation des matières colorantes azoïques (*Goldschmidt* et *Buss*), **20**, 91. — Vitesse de réaction des amines grasses avec le bromure d'allyle (*Menschoutkine*), **20**, 197, 243. — Influence des chaînes latérales sur la vitesse de réaction des dérivés benzéniques (*Menschoutkine*), **20**, 220, 507. — Influence des chaînes latérales sur la vitesse de réaction des isomères de la série saturée (*Menschoutkine*), **20**, 213. — Vitesses relatives de saponificat. des éthers des homologues supérieurs de l'acide oxalique (*Hjelt*), **20**, 801. — Vitesses de réaction des amines sur le bromure d'allyle et sur le bromure de mé-

thyle déterminées en vue d'étudier les propriétés spéciales qui résultent de la structure de l'anneau benzénique (*Menschoutkine*), **20**, 857. — Vitesse de coagulation des colloïdes, **20**, 897.

VOLUMES MOLÉCULAIRES. Volumes molécul. à 0° de divers hydrates de carbone cristallisés, **19**, 30. — Lois relatives au volume moléculaire des liquides (*Nasini*), **20**, 114, 212, 377.

X

XANTHÉDICCARBONIQUE (Acide Tétraoxy-). Prép. Propr. Dérivé tétracétyl, **20**, 398.

XANTHINE. Prétendue synthèse de la xanthine à partir de l'acide cyanhydrique (*E. Fischer*), **20**, 219. — La xanthine est accompagnée, dans l'urine humaine, de 1-méthylxanthine, de 7-méthylxanthine et de 1,7-diméthylxanthine, **20**, 680.

— (1,7-DIMÉTHYL) [ou paraxanthine]. Synthèse, sel de Na, conversion en caféine, **20**, 15. — Schéma de constitution, **20**, 16. — Sa présence dans l'urine humaine normale, **20**, 681.

— (1-MÉTHYL-). Présence dans l'urine humaine normale, propriétés et réactions, **20**, 681.

— (3-MÉTHYL-). Prép. Propr. Chlorhydrate, azotate, iodhydrate, dérivé argentique, méthylation, **20**, 919.

— (7-MÉTHYL-) [ou hétéroxanthine]. Synthèse, propriétés, dérivé iode, **20**, 14. — Schéma de constitution, **20**, 16. — Sa présence dans l'urine humaine normale, **20**, 680.

— (3-MÉTHYL-8-CHLORO-). Prép. Propr. Sels, conversion en chlorothéobromine, **20**, 918. — Transformat. en 3-méthylxanthine, **20**, 919.

XANTIQUES (Composés). Synthèse des corps xanthiques et congénères en partant de l'acide cyanhydrique (*Arm. Gautier*), **19**, 244. — Détermination des bases xanthiques dans l'urine (*Arnstein*), **20**, 625. — Corps xanthiques obtenus en partant de l'acide urique (*Sundwick*), **20**, 625.

XANTHOPHANIQUE (Acides). Prép. Propr., **20**, 134.

m-XYLENE. Degrés d'hydrogénation, **20**, 53. — Nitration, **20**, 249.

— (NITRO-). Action de l'oxalate de méthyle et de l'éthylate de sodium, **20**, 593.

- (2.4.6-TRIAMINO-). Prép. Dédoublé-
ment par hydrolyse en 2.4-diméthyl-
phloroglucine, **20**, 760.
- p*-XYLÈNE. Nitration du *p*-xylène, **20**,
249.
- (ACÉTYL-). Produit d'addition avec
l'acide orthophosphorique, **20**, 665.
- XYLÈNESULFONIQUE (Acide). Conduc-
tibilité électrique, **20**, 391.
- (Acide AMINO-). Prép. Propr., **19**,
23. — Conversion par MnO^4K en
azoxylènedisulfonate de potassium,
19, 24.
- o*-XYLIDINE. Points de fusion et d'ébul-
lition du chlorhydrate, **20**, 818.
- m*-XYLIDINE. Points de fusion et
d'ébullition du chlorhydrate, **20**, 818.
- (XYLYLENEDI-). Prép. Propr., **20**,
439.
- p*-XYLIDINE. Points de fusion et
d'ébullition du chlorhydrate, **20**, 818.
- XYLITONE. Format. Constitution, **20**,
361. — Propr. Semicarbazone, oxime,
oxydation par MnO^4K , condensat.
avec la benzaldéhyde, **20**, 363.
- (BENZYLIDÈNE-). Prép. Propr., **20**,
363.
- m*-XYLONITRILE. Combinaison avec le
chlorure cuivreux, **19**, 787.
- o*-XYLYLE (DIBROMURE D'). Condensa-
tion avec le benzène et avec le
toluène, en prés. de $AlBr^3$, **19**, 741.
- (DICHLORURE D'). Condensat. avec
le benzène en prés. de $AlCl^3$, **19**,
437.
- o*-XYLYLÈNE (BROMURE D'). Action sur
les amines primaires, secondaires
et tertiaires (Scholtz), **20**, 438, 597,
770; (Partheil et Schumacher), **20**,
518. — Son emploi pour caractériser
les amines (Scholtz), **20**, 772.
- o*-XYLYLENEDIAMINE. Bases dérivées
de cette diamine (Scholtz), **20**, 770.
- (DIISOBUTYL-). Prép. Propr. Dé-
rivés divers, action sur le chlorure
benzènesulfonique, sur le bromure
d'*o*-xylène, **20**, 772.
- (DINITROPHÉNYL-). Prépar. Propr.,
20, 597.
- (PENTAMÉTHYLÈNE-). Prép. Propr.
Sulfate, dérivé nitrosé, réaction avec

le chlorure benzènesulfonique, com-
binaison avec le bromure d'*o*-xylé-
lène, etc., **20**, 771.

p-XYLYLSULFONIQUE (Acide). Conduc-
tibilité électrique, point de congé-
lation, etc., **20**, 391.

Y

YTTRIA. Sur les terres yttriques ex-
traites des sables monazités (Schüt-
zenberger et Boudouard), **19**, 227,
236; (Boudouard), **19**, 546, 603. —
Recherches sur les terres yttriques
(Boudouard), **19**, 370; (Urbain),
19, 371, 377. — Nouvelle méthode
de fractionnement des terres yttri-
ques (Urbain), **19**, 376. — Obtention
de l'yttrium à oxyde complètement
blanc (G. et E. Urbain), **19**, 546,
674.

Z

ZINC. Séparation et dosage du plomb
dans le zinc commercial (Hollard),
19, 913. — Poids atomique du
zinc (Morse et Arbuckle), **20**, 585.

— (ORTHOPHOSPHATE DE). Infl. de la
température sur la réaction de H^2S
vis-à-vis de l'orthophosphate de
zinc sec, **19**, 668.

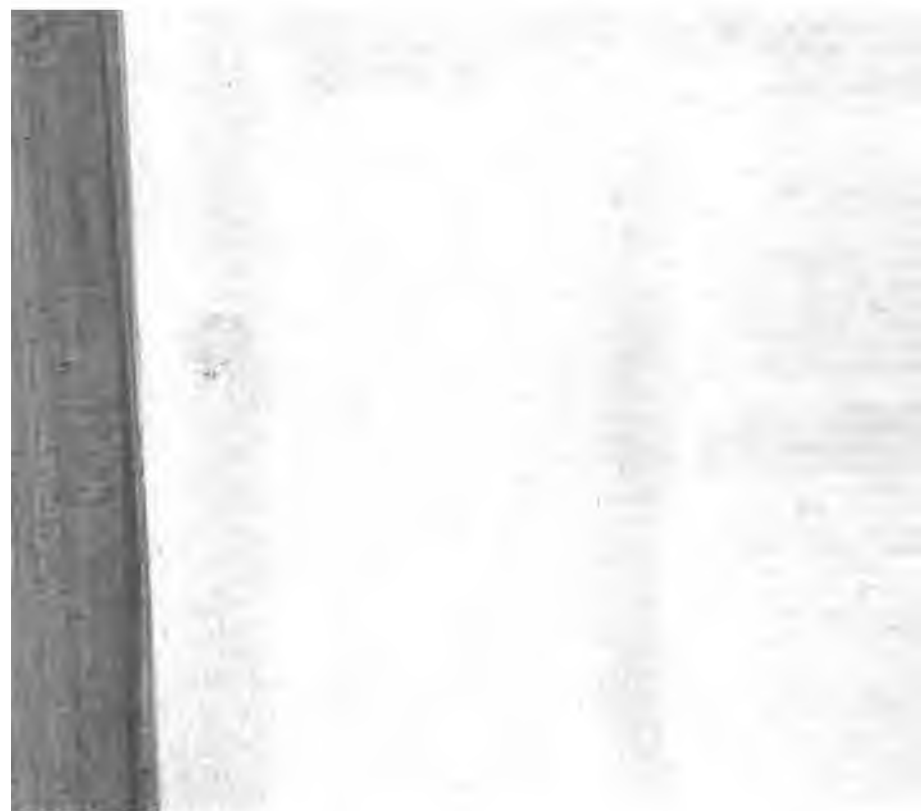
ZIRCONIUM. Séparation de la thorine
et de la zircone, **20**, 69. — Revi-
sion du poids atomique du zirconium
(Venable), **20**, 692.

— (BROXYDE DE). Propriétés de l'oxyde
et des hydrates, **20**, 900.

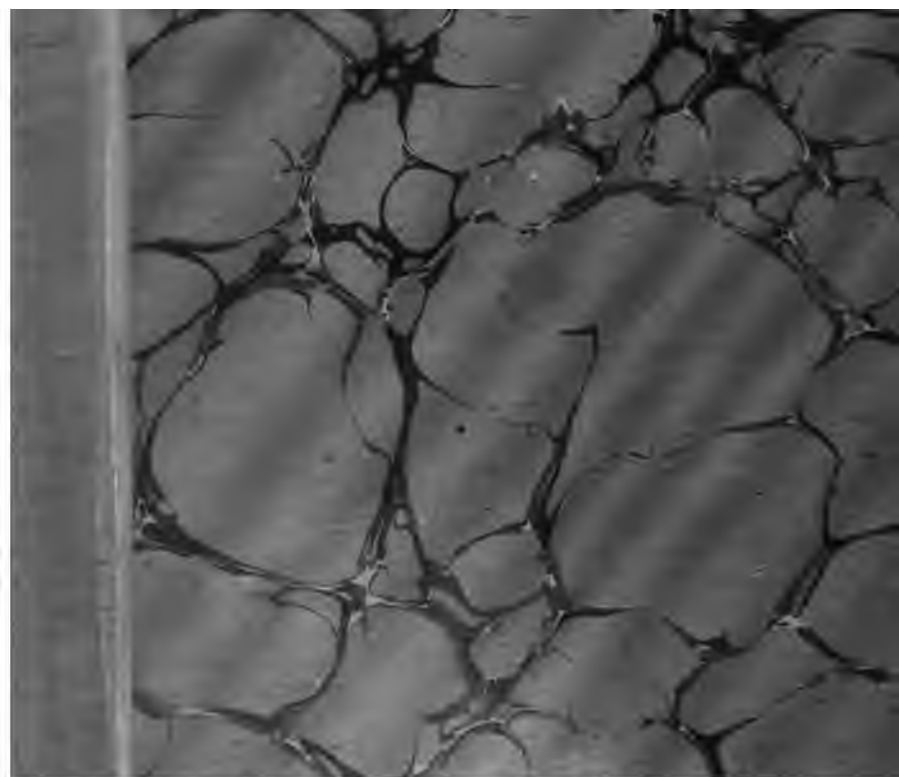
— (OXYCHLORURE DE). Prépar. de trois
hydrates cristallisés de $ZrOCl^2$, **20**,
900.

ZYMASE. Critique du travail de Buchner
relatif au rôle de la zymase (Neu-
meister), **20**, 270.

Le Gérant : G. MASSON.







CHEMISTRY

Smith Library of Chemistry
and Chemical Engineering

For
USE IN LIBRARY
ONLY
NOT REMOVE
LIBRARY

